



THE UNIVERSITY  
OF ILLINOIS  
LIBRARY

540.6

RU

~~540.6~~ 5:2-9

v. 38: ~~1149~~

and sup

~~540.6~~















ЖУРНАЛЪ

РУССКАГО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

---

Томъ XXXVIII.

---

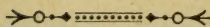
Часть вторая.

(Отдѣлъ первый, стр. 799—1414; отдѣлъ второй).

ИЗДАНЪ ПОДЪ РЕДАКЦІЕЮ

АЛ. ФАВОРСКАГО.

Корректуру держалъ Б. Н. Меншуткинъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

1906.





540.6

R<sub>21</sub>

v.38:5:2-9 and sup.

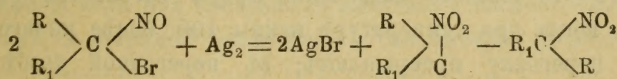
О симметричных третичных α-динитропараффинах.

И. Бевада.

Между тѣмъ какъ динитропараффины съ нитрогруппами при одномъ атомѣ углерода давно извѣстны и хорошо изучены, динитропараффины съ нитрогруппами при различныхъ атомахъ углерода извѣстны лишь какъ отдѣльные представители и вообще мало изучены; тѣ изъ нихъ, у которыхъ обѣ нитрогруппы расположены у двухъ сосѣднихъ атомовъ углерода, т. е. въ α-положеніи, почти совсѣмъ неизвѣстны.

Занимаясь изученіемъ полинитропараффиновъ въ ихъ отношеніи къ металлоорганическимъ соединеніямъ, я встрѣтился съ необходимостью полученія α-динитропараффиновъ третичнаго типа и симметричнаго строенія описанію; полученія простѣйшихъ представителей такого типа веществъ и ихъ свойствъ и посвящена эта статья.

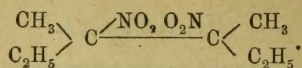
Ранѣе <sup>1)</sup> было показано, что въ галоидонитропараффинахъ галоидъ при помощи цинкорганическихъ соединеній можетъ замѣщаться спиртовыми радикалами; такимъ образомъ, исходя изъ хлорпикрина и бромопроизводныхъ нитрометана, нитроэтана, нитропропана, нитроизопропана и нитробутановъ посредствомъ цинкметила и цинкэтила былъ полученъ цѣлый рядъ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ мононитропараффиновъ болѣе богатыхъ углеродомъ, чѣмъ исходный галоидонитропараффинъ. Оказывается замѣненіе галоида въ галоидонитропараффинахъ возможно также посредствомъ радикаловъ, уже содержащихъ нитрогруппу, и такимъ образомъ становится осуществимымъ переходъ отъ мононитропараффиновъ къ динитропараффинамъ болѣе сложнаго состава. Такой переходъ имѣетъ мѣсто при взаимодействіи галоидонитропараффиновъ съ молекулярнымъ серебромъ. До сихъ поръ мною были испробованы бромнитропараффины, содержащіе бромъ въ третичномъ положеніи, именно, бром(2)нитро(2)пропанъ и бром(2)нитро(2)бутанъ. Они оба реагируютъ съ молекулярнымъ серебромъ безъ нагреванія въ смыслѣ равенства:



<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chemie [2] 48, 345—383.



образуя симметричные третичные  $\alpha$ -динитропараффины—диметил-(2,3)динитро(2,3)бутанъ ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>  $\text{CNO}_2$  —  $\text{NO}_2\text{C}$  ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> въ первомъ случаѣ и диметил(3,4)динитро(3,4)гексанъ во второмъ:



Симметричный третичный  $\alpha$ -динитрогексанъ (диметил(2,3) динитро (2,3) бутанъ).

(Совмѣстно со студ. А. Пиринскимъ).

Реакція велась при обыкновенной температурѣ въ запаянныхъ трубкахъ или въ сосудахъ съ пришлифованными пробками. Послѣ цѣлаго ряда пробъ оказалось наиболѣе выгоднымъ поступать такъ: на отвѣшанное количество бром(2)нитро(2)пропана (10 — 30 гр.) берется двойное или тройное (по вѣсу) количество порошка серебра, полученнаго возстановленіемъ хлористаго серебра глюкозой или цинкомъ; сосудъ съ этими веществами оставляется при обыкновенной температурѣ, при чемъ время отъ времени хорошо встряхивается. Обыкновенно черезъ  $1\frac{1}{2}$ —2 сутокъ содержимое сосуда теряло ѣдкій запахъ бромнитросоединенія и порошокъ серебра вначалѣ нѣсколько влажный отъ пропитывающей его жидкости, становился совершенно сухимъ, разсыпчатымъ, при встряхиваніи онъ легко отставалъ отъ стѣнокъ сосуда. Иногда къ названнымъ веществамъ прибавлялся еще безводный эфиръ въ половинномъ противъ вѣса бромнитросоединенія количествѣ; въ послѣднемъ случаѣ далѣе поступаютъ или какъ указано выше, или же сосудъ постоянно взбалтываютъ на машинѣ; реакція въ этихъ условіяхъ идетъ медленнѣе и продолжается нѣсколько дней. Во всякомъ случаѣ конецъ реакціи узнается по исчезновенію ѣдкаго запаха въ сосудѣ.

Послѣ этого содержимое сосуда переносится въ бумажную гильзу, сосудъ омывается эфиромъ и образовавшееся динитросоединеніе извлекается эфиромъ въ экстракторѣ Сокслэ.

Когда все вещество извлечено, что обыкновенно наступаетъ послѣ 10—15-часового извлеченія, эфиръ отгоняется съ водяной бани и, когда при температурѣ ванны  $100^\circ$  болѣе ничего не отгоняется, перегонку прекращаютъ; въ перегонной колбѣ остается кристаллическое вещество и немного бурой жидкости, изъ которой при охлажденія выдѣляются еще кристаллы; колба съ содержи-

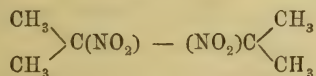


мымъ оставляется на нѣсколько часовъ въ холодномъ мѣстѣ, послѣ чего жидкость сливается съ кристалловъ и послѣдніе, обыкновенно окрашенные въ сѣроватый или желтоватый цвѣтъ, перекристаллизовываются изъ горячаго эфира, бензола или хлороформа. Послѣ двухъ-трехъ перекристаллизаций продуктъ совершенно чистъ.

Выходъ динитросоединенія хорошъ: изъ 10 гр. бромнитропропана и 20 гр. серебра (вмѣсто вычисленныхъ по теоріи 6,4 гр.) въ трехъ опытахъ было получено динитрогексана вмѣсто 5,24 гр. (по теоріи):

- |                           |        |                  |
|---------------------------|--------|------------------|
| 1) 3,53 гр., т.-е. выходъ | 67,4 % | противъ теоріи.  |
| 2) 3,8    "    "    "     | 72,5 % | "        "       |
| 3) 3,45    "    "    "    | 65,84% | "        "    1) |

Полученное вещество имѣетъ составъ  $C_6H_{12}N_2O_4$ , содержитъ двѣ нитрогруппы, не растворяется въ щелочахъ, слѣдовательно имѣетъ третичный характеръ, при возстановленіи даетъ соотвѣтствующій диаминъ, растворъ азотистокислой соли котораго при перегонкѣ даетъ пинаколинь. На основаніи всѣхъ этихъ свойствъ, а также судя по способу образованія изъ бром(2)нитро(2)пропана при обыкновенной температурѣ, вещество безъ сомнѣнія имѣетъ такое строеніе:



т. е. представляетъ третичный  $\alpha$ -динитрогексанъ симметричнаго строенія (диметил(2,3)динитро(2,3)бутанъ).

Вещество кристаллизуется въ видѣ иголь или четырехугольных пластинокъ, нерастворимыхъ въ водѣ, мало растворимыхъ въ петролейномъ эфирѣ, лигроинѣ (т. к.  $92^\circ - 96^\circ$ ) и холодномъ эфирѣ, но въ горячемъ эфирѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, бензолѣ, толуолѣ, ксилолѣ, метиловомъ и этиловомъ спиртѣ и въ уксусноэтиловомъ эфирѣ хорошо растворимыхъ; особенно хорошо вещество растворяется въ ацетонѣ, хлороформѣ и бензолѣ, и при очисткѣ вещества удобнѣе всего перекристаллизовать его изъ этихъ растворителей. При очень медленной кристаллизаціи изъ хлороформа или эфира получаютъ кристаллы большихъ размѣровъ, представляющіе тонкія длинныя иглы или прозрачныя пластинки длиною болѣе двухъ сантиметровъ, а шириной болѣе одного сантиметра. Вещество при

1) Первые два опыта были произведены безъ эфира, въ третьемъ же—было прибавлено 5 гр. безводнаго эфира.

нагрѣваніи возгоняется <sup>1)</sup> въ видѣ длинныхъ тонкихъ прозрачныхъ иглъ или тоненькихъ пластинокъ и плавится при  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ — $211\frac{1}{2}^{\circ}$  въ открытомъ капиллярѣ или при  $208^{\circ}$ — $209^{\circ}$  въ запаянномъ.

При анализѣ и опредѣленіи частичнаго вѣса (*M*) вещества по криоскопическому способу въ бензолѣ оказалось:

- 1) 0,2567 гр. вещества дали 0,3814 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,1526 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,1184 „ „ „ 17 „ „ „ 17° и 740 мм.
- 3) 0,1395 „ „ „ 19,3 „ „ „ 14° и 754 „
- 4) 0,0329 „ „ „ въ 27 гр. бензола; пониженіе темп. замерзанія раствора  $0,035^{\circ}$ .
- 5) 0,0813 „ „ „ 27 „ бензола; пониженіе темп. замерзанія раствора  $0,09^{\circ}$ .

Н а й д е н о:					Вычислено для	
	1.	2.	3.	4.	5.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ :
C	40,52%	—	—	—	—	40,91%
H	6,65%	—	—	—	—	6,82%
N	—	16,21	16,15%	—	—	15,91%
<i>M</i>	—	—	—	174	167	176.

Повидимому это вещество было получено Н. Д. Зелинским <sup>2)</sup> при электролизѣ калиеваго производнаго нитро(2)пропана, по крайней мѣрѣ на основаніи опредѣленія азота въ полученномъ кристаллическомъ продуктѣ, плавившемся при  $209^{\circ}$ — $210^{\circ}$ , и на основаніи образованія его изъ производнаго нитро(2)пропана авторъ считаетъ его за симметричный динитрогексанъ выше приведеннаго строенія. Оно же было получено М. И. Коноваловымъ <sup>3)</sup> въ ничтожномъ количествѣ при нитрованіи диизопропила въ видѣ «бисерообразныхъ» кристалликовъ, плавившихся при  $206^{\circ}$ — $208^{\circ}$ , какъ это подтверждаетъ названный авторъ въ недавно появившейся статьѣ <sup>4)</sup>. Ближе, однако, вещество это ни тѣмъ, ни другимъ авторомъ изучено не было.

Вещество возстановлялось уксусной кислотой и цинковой пылью, или оловомъ и соляной кислотой, въ спиртовомъ растворѣ, или безъ растворителя, при слабомъ подогреваніи, въ послѣднемъ случаѣ при тщательномъ взбалтываніи сосуда до тѣхъ поръ, пока оса-

<sup>1)</sup> При возгонкѣ, особенно выше  $130^{\circ}$ , замѣчается появленіе запаха окисловъ азота и капелекъ жидкости на холодныхъ стѣнкахъ сосуда, очевидно при этомъ вещество отчасти разлагается.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 26, 610.

<sup>3)</sup> Тамъ же 25, 498.

<sup>4)</sup> Тамъ же 37, 1121.



докъ первоначальнаго вещества не исчезалъ совершенно, на что требовалось нѣсколько часовъ. Изъ полученнаго раствора аминъ выдѣлялся избыткомъ ѣдкаго кали и отгонялся съ водянымъ паромъ въ пріемникъ съ соляной кислотой; по выпариваніи соляно-кислаго раствора получилась соль амина въ видѣ кристаллическаго, слегка окрашеннаго въ желтоватый цвѣтъ остатка.

Изъ 16 гр. динитросоединенія было получено 14,5 гр. чистой соли (вмѣсто 17 гр. по теоріи). Для очищенія соль растворялась въ небольшомъ количествѣ воды и осаждалась изъ этого раствора спиртомъ, при чемъ она выдѣлялась въ видѣ совершенно безцвѣтныхъ игольчатыхъ кристалловъ, разлагавшихся при нагрѣваніи до  $310^{\circ}$  и отчасти возгонявшихся при этомъ безъ плавленія. Соль хорошо растворима въ водѣ и очень трудно въ абсолютномъ и 96 $^{\circ}$ / $_0$ -номъ спиртѣ на холоду и при нагрѣваніи. Опредѣленіе хлора дало:

- 1) 0,13 гр. соли (высуш. при  $100^{\circ}$ ) дали 0,1962 гр. AgCl.  
2) 0,3298 „ „ „ „ „ „ 0,4994 „ „

Н а й д е н о:		Вычислено для
1.	2.	$C_6H_{12}N_2H_4 \cdot 2HCl$ :
Cl 37,34%	37,45%	37,57%

Соль была переведена обычнымъ образомъ въ хлороплатинатъ и хлорауратъ.

Хлороплатинатъ выкристаллизовался при охлажденіи сгущеннаго воднаго раствора его въ видѣ иголь и пластинокъ оранжевожелтаго цвѣта; кристаллы были собраны въ двѣ послѣдовательно выдѣлившіяся порціи, изъ нихъ вторая изслѣдовалась. Послѣ быстрого высушиванія на пористой пластинкѣ кристаллы содержали двѣ частицы воды, которую они теряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой; при нагрѣваніи до  $280^{\circ}$  они разлагались, не плавясь. Соль легко растворялась въ холодной водѣ и особенно легко въ горячей, но въ спиртѣ растворялась трудно.

Въ соли была опредѣлена платина и вода, при чемъ оказалось:

- 1) 0,3757 гр. водной соли потеряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой 0,0239 гр.  $H_2O$  и послѣ прокаливанія дали 0,1307 гр. Pt.  
2) 0,3269 гр. безводной соли дали 0,1211 гр. Pt.  
3) 0,2977 „ „ „ „ 0,1104 „ Pt.

Найдено:		Вычислено для		Для
		$C_6H_{12}N_2H_4 \cdot 2HCl$ .		$C_6H_{12}N_2H_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .
	1.	2.	3.	$PtCl_4 \cdot 2H_2O$ :
$H_2O$	6,36%	—	—	6,41%
Pt	34,79%	37,04%	37,08%	34,70%
				37,07%.

Хлорауратъ выдѣлился изъ сгущеннаго воднаго раствора при охлажденіи въ видѣ довольно крупныхъ различнообразованныхъ прозрачныхъ пластинокъ или призмъ соломенножелтаго цвѣта. Соль была собрана въ двѣ послѣдовательно выдѣлившіяся изъ раствора порціи; вторая порція изслѣдовалась. Кристаллы соли, быстро прожатые на пористой пластинкѣ, содержали четыре частицы воды, которую они теряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой; при нагреваніи до  $280^\circ$  соль разлагалась, не плавясь; даже при  $100^\circ$  при продолжительномъ нагреваніи соль разлагалась постепенно.

Въ соли было опредѣлено золото и вода, при чемъ оказалось:

3,2661 гр. водной соли потеряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной к-ой 0,03 гр  $H_2O$  и послѣ прокаливанія дали 0,1662 гр. Au.

Найдено.		Вычислено для
		$C_6H_{12}N_2H_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot 4H_2O$ :
$H_2O$	8,19%	8,29%
Au	45,40%	45,39%

Самъ аминъ былъ выдѣленъ изъ концентрированнаго воднаго раствора его хлористоводородной соли посредствомъ твердаго ѣдкаго кали въ видѣ густого масла, застывшаго при охлажденіи въ кристаллическую массу; аминъ былъ извлеченъ эфиромъ, эфирный растворъ высушенъ твердымъ ѣдкимъ кали и эфиръ отогнанъ, при чемъ въ колбѣ осталось безцвѣтное кристаллическое вещество, перегонявшееся при  $147^\circ$ — $149^\circ$  при 740 мм. и въ запаянномъ капиллярѣ плавившееся около  $100^\circ$ ; термометръ съ шарикомъ, погруженнымъ въ расплавленное вещество, показаль температуру затвердѣванія и плавленія амина при  $97^\circ$ — $99^\circ$ . Аминъ имѣеть характерный аминный запахъ, очень летучъ, возгоняется при нагреваніи, и очень гигроскопиченъ: на воздухѣ онъ тотчасъ же расплывается въ жидкость; въ водѣ и въ эфирѣ аминъ растворяется очень легко.

При анализѣ амина получился слѣдующій результатъ:

- 1) 0,1298 гр. вещества дали 0,2962 гр.  $CO_2$  и 0,1637 гр.  $H_2O$ .
- 2) 0,0895 " " " 12 куб. см. азота при  $18^\circ$  и 753,5 мм.

Найдено:		Вычислено для $C_6H_{12}N_2O_4$ :
1.	2.	
C 62,25%		62,07%
H 14,11%		13,79%
N	24,31%	24,14%

При перегонкѣ воднаго раствора азотистокислой соли амина (полученной изъ хлористоводородной соли амина и азотистосеребряной соли) въ перегонѣ получилось легкое масло, окрашенное въ свѣтлозеленый цвѣтъ, съ характернымъ мятымъ запахомъ пинаколины; масло, высушенное хлористымъ кальціемъ, кипѣло при  $106^{\circ}$ — $110^{\circ}$  и перегонялось совершенно безцвѣтнымъ; оно послѣ двухдневнаго стоянія съ водно-спиртовымъ растворомъ гидроксил-амина при обыкновенной температурѣ дало оксимъ, выдѣлившійся въ видѣ кристаллической массы послѣ отонки большей части спирта и охлажденія не перегнанной части жидкости; оксимъ былъ растворенъ въ спиртѣ, спиртовой растворъ разбавленъ водой и съ водяной бани отогнанъ весь спиртъ (до прекращенія перегонки); при этомъ оказалось, что весь оксимъ перешелъ въ спиртовой перегонъ, изъ него онъ кристаллизовался при обыкновенной температурѣ въ видѣ пластинчатыхъ кристалловъ, плавившихся при  $76^{\circ}$ — $76\frac{1}{2}^{\circ}$  послѣ просушиванія на пористой пластинкѣ. Оксимъ очень летучъ даже при обыкновенной температурѣ.

Всѣ свойства оксима съ несомнѣнностью указываютъ, что это пинаколиноксимъ. Пинаколинь здѣсь образовался, очевидно, насчетъ пинакона, первоначально образовавшагося изъ диамина.

Итакъ, полученный аминъ имѣетъ составъ  $C_6H_{12}N_2O_4$  и, судя по образованію изъ диметил(2,3)динитро(2,3)бутана и по переходу въ пинаколинь, несомнѣнно представляетъ диметил(2,3)лиамино(2,3)бутанъ  $(CH_3)_2C.NH_2—NH_2.C(CH_3)_2$ .

Аминъ этотъ былъ полученъ Н. Я. Демьяновымъ при восстановленіи смѣси веществъ состава  $C_6H_{12}N_2O_4$  (образующихся при дѣйствіи азотноватой окиси на тетраметилэтиленъ) на счетъ находящагося въ смѣси небольшого количества третичнаго динитродизопропила, который какъ таковой изъ смѣси не былъ выдѣленъ, и амина при восстановленіи образовалось такъ мало, что самъ онъ въ свободномъ состояніи не былъ полученъ, а были приготовлены лишь соли его <sup>1)</sup>, но подробнаго описанія ихъ свойствъ еще не появлялось въ печати.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 15.



Симметричный третичный  $\alpha$ -динитрооктанъ (диметил(3,4)динитро(3,4)гексанъ).

Взятый для реакціи бром(2)нитро(2)бутанъ былъ вполне чистъ, онъ содержалъ 43,95% Br вмѣсто 43,96% для  $C_4H_8Br.NO_2$  (0,2959 гр. вещества [по Каріусу] дали 0,3057 гр. AgBr).

Въ склянку съ притертой пробкой помещалось 10 гр. бром-нитросоединенія, 19 гр. порошка серебра (вмѣсто 5,9 гр. по теоріи) и 8 гр. безводнаго эфира и въ такомъ видѣ сосудъ оставался при обыкновенной температурѣ въ теченіе двухъ мѣсяцевъ, причѣмъ сосудъ по временамъ взбалтывался. Эфирный растворъ, вначалѣ безцвѣтный, постепенно окрашивался въ зеленый цвѣтъ и подконечъ окраска перешла въ грязнобурую. По прошествіи этого времени содержимое сосуда было перенесено въ бумажную гильзу и извлекалось эфиромъ въ аппаратъ Сокслэ; затѣмъ изъ эфирнаго раствора былъ отогнанъ эфиръ (до  $60^\circ$ ); оставшаяся въ перегонной колбѣ грязнобурая жидкость при охлажденіи не выдѣлила твердаго вещества, но, когда въ нее была погружена стеклянная палочка, чтобы достать каплю жидкости, вся жидкость застыла въ кристаллическую массу; пропитывавшая кристаллы жидкость была слита и такимъ образомъ было получено сырого продукта около 2,5 гр. (значительное количество его осталось раствореннымъ въ маточномъ растворѣ). Вещество было растворено въ эфирѣ, эфирный растворъ профильтрованъ для удаленія мути и оставленъ испаряться при обыкновенной температурѣ; по испареніи большей части эфира изъ раствора выдѣлилось кристаллическое вещество, оно было отжато отъ пропитывавшей его жидкости на пористой пластинкѣ и снова перекристаллизовано изъ эфира, при чемъ вполне очищенное вещество выдѣлилось въ видѣ маленькихъ четырехугольных безцвѣтныхъ прозрачныхъ пластинокъ; оно плавилось при  $79^\circ$ — $80^\circ$  въ безцвѣтную жидкость, хорошо растворялось въ эфирѣ, хлороформѣ, ацетонѣ, бензолѣ, толуолѣ, ксилолѣ, сѣроуглеродѣ, укусноэтиловомъ эфирѣ, метиловомъ и этиловомъ спиртахъ, трудно растворялось въ петролейномъ эфирѣ, лигроинѣ (т. к.  $90^\circ$ — $100^\circ$ ) и совершенно не растворялось въ водѣ. Къ ѣдкимъ щелочамъ вещество относилось совершенно индифферентно. Оно летуче уже при обыкновенной температурѣ: при сохраненіи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой вещество постоянно теряло въ вѣсъ; уже около  $40^\circ$ , лучше при  $100^\circ$ , оно возгоняется въ видѣ тонкихъ блестящихъ иголочекъ или пластинокъ, образующихъ звѣздообразные сростки.

Анализъ вещества и опредѣленіе частичнаго вѣса по криоскопическому способу въ бензолѣ дали слѣдующій результатъ:

- 1) 0,2219 гр. вещества дали 0,3851 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,1638 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,2097 „ „ „ 25,4 куб. см. азота при  $14^\circ$  и 744 мм.
- 3) 0,1047 „ „ въ 19,73 гр. бензола; пониженіе темпер. замерзанія раствора  $0,138^\circ$ .

Найдено:			Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ :
1	2	3	
C 47,34%			47,01%
H 8,26%			7,89%
N	13,95%		13,75%
M		192	204.

Вещество (около 0,5 гр.) было восстановлено оловомъ и соляной кислотой въ спиртовомъ растворѣ при слабомъ подогреваніи по временамъ; по прошествіи получаса въ колбочку прибавлялся избытокъ ѣдкаго кали, и выдѣлившійся аминъ отгонялся съ водянымъ паромъ; перегонъ, подкисленный соляной кислотой, выпаривался на водяной банѣ; полученная при этомъ кристаллическая хлористоводородная соль легко растворялась въ водѣ, но трудно въ спиртѣ; при нагреваніи она не плавится, но уже до  $240^\circ$  начинаетъ постепенно разлагаться, сѣрѣть и около  $270^\circ$  разлагается совсѣмъ—чернѣть, отчасти возгоняясь.

Изъ соли обычнымъ путемъ были приготовлены хлороплатинатъ и хлорауратъ.

Хлороплатинатъ выдѣлился изъ сгущеннаго раствора въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ оранжевокраснаго цвѣта, образовавшихъ сростки; кристаллы были собраны въ три послѣдовательно выдѣлившіяся порціи; они содержали кристаллизационную воду; вторая—средняя—порція кристалловъ была взята для опредѣленія воды и платины, при чемъ оказалось слѣдующее:

0,2266 гр. водной соли потеряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой 0,0324 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ , а при прокаливаніи дали 0,0708 гр. Pt.

Найдено:		Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :
$\text{H}_2\text{O}$	14,30%	13,97%
Pt	31,24%	30,28%

Соль <sup>1)</sup> хорошо растворяется въ водѣ, труднѣе въ спиртѣ. При нагреваніи около  $230^\circ$  она начинаетъ разлагаться и до  $240^\circ$  разлагается совсѣмъ—чернѣть, не плавясь.

<sup>1)</sup> Въ болѣе чистомъ видѣ соль эту за недостаткомъ матеріала пока мнѣ не удалось получить.

Хлорауратъ выдѣлился изъ сгущеннаго раствора въ видѣ иголь соломенножелтаго цвѣта, отчасти сросшихся въ друзы; кристаллы содержали двѣ частицы кристаллизаціонной воды; они были собраны въ три порціи, изъ которыхъ самая большая—послѣдняя—была взята для опредѣленія воды и золота, при этомъ оказалось слѣдующее:

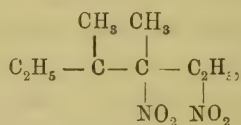
0,4194 гр. водной соли потеряли въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой 0,0174 гр.  $H_2O$  и при прокаливаніи дали 0,1945 гр. Au.

Найдено: Вычислено для  $C_8H_{16}N_2H_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 \cdot 2H_2O$ :

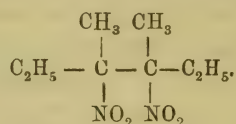
$H_2O$	4,15%	4,19%
Au	46,38	46,28

Соль легко растворяется въ водѣ, особенно горячей, и въ спиртѣ. Безводная соль плавится при  $198^\circ$ — $200^\circ$ , разлагаясь.

Несомнѣнно, слѣдовательно, полученное основаніе представляетъ диаминъ состава  $C_8H_{16}N_2H_4$ , а первоначальное вещество, возстановленіемъ котораго аминъ полученъ, соотвѣтствующее динитро-соединеніе состава  $C_8H_{16}N_2O_4$  третичнаго характера, а, судя по образованію изъ бром(2)нитро(2)бутана, двѣ нитрогруппы въ немъ находятся при сосѣднихъ атомахъ углерода, т. е. оно представляетъ диметил(3,4)динитро(3,4)гексанъ:



аминъ же—диметил(3,4)диамино(3,4)гексанъ:



Мною сдѣлана была проба полученія еще болѣе сложнаго гомолога  $\alpha$ -динитропараффиновъ описываемаго типа, симметричнаго третичнаго  $\alpha$ -динитродекана (диэтил(3,4)динитро(3,4)гексана) изъ бром(3)нитро(3)пентана, но эти опыты пока еще не закончены; повидимому получаемый тутъ продуктъ представляетъ вещество жидкое.

При предварительныхъ опытахъ вмѣсто серебра я пробовалъ брать другіе металлы—цинкъ (въ видѣ цинковой пыли) и желѣзо



(въ видѣ мелкаго порошка); и въ томъ и въ другомъ случаѣ изъ бром(2)нитро(2)пропана получается диметил(2,3)динитро(2,3)бутанъ, вполне сходный съ вышеописаннымъ; при цинкѣ онъ получается въ незначительномъ количествѣ, при желѣзѣ выходитъ продукта нѣсколько лучше, но все-таки далеко ниже, чѣмъ при серебрѣ.

Варшава, 20 марта 1906 г.

Лабораторія органической химіи Варшавскаго Политехническаго Института.

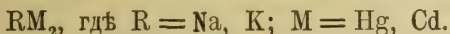
## Изъ химической лабораторіи Горнаго Института.

### О кадмидахъ натрія <sup>1)</sup>.

Н. С. Курнакова и А. Н. Кузнецова.

Прежними изслѣдованіями <sup>2)</sup> было установлено, что металлическій кадмій образуетъ съ натріемъ нѣсколько опредѣленныхъ соединенийъ, напоминающихъ по своимъ свойствамъ аналогичныя ртутныя производныя.

Характерныя вещества  $\text{NaCd}_2$ ,  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{KHg}_2$ , которымъ отвѣчаютъ максимумы температуръ плавленія соответствующихъ двойныхъ системъ, относятся къ одному и тому же химическому типу



Настоящая работа показываетъ, что эта общность типовъ можетъ быть прослѣжена и на другихъ соединеніяхъ кадмія съ натріемъ. Очевидно, здѣсь сказывается близкая аналогія въ отношеніяхъ кадмія и ртути, какъ металловъ второй группы періодической системы.

Для цѣлей нашего изслѣдованія мы воспользовались какъ методомъ плавкости, такъ и изученіемъ микроструктуры.

#### 1. Діаграмма плавкости.

Для приготовленія сплавовъ къ опредѣленному количеству натрія, расплавленному въ желѣзномъ тиглѣ подъ слоемъ парафина, при бавлялись отвѣшенныя порціи кадмія; полученная смѣсь нагрева-

<sup>1)</sup> Доложено отдѣленію химіи Р. Ф. Химич. Общества въ засѣданіи 2 февраля 1906 г.

<sup>2)</sup> Н. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. 31, 927 (1899); Zeit. anorg. Chem. 23, 439 (1900).

лась затѣмъ до полного исчезновенія твердыхъ частей. Особья затрудненія представляли наблюденія при температурахъ выше  $360^{\circ}$ — $380^{\circ}$ , когда парафинъ приходитъ въ кипѣнiе и начинаетъ быстро испаряться; при этомъ обнаруживается замѣтное окисленiе натрiя и уменьшенiе содержанiя этого металла въ сплавы. Для исправленiя данныхъ синтеза изъ расплавленной массы, передъ опредѣленiемъ температуры плавленiя, желѣзной ложечкой бралась проба для анализа и охлаждалась подъ слоемъ вазелинового масла. Послѣ промыванiя бензиномъ въ навѣскѣ взятой пробы осаждали кадмiй сѣроводородомъ и опредѣляли натрiй въ видѣ сѣрнокислой соли. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, для контроля аналитическихъ результатовъ производилось также опредѣленiе содержанiя кадмiя посредствомъ электролитическаго осажденiя этого металла въ присутствiи синеродистаго калия.

Для измѣренiя температуръ плавленiя служили ртутные термометры, наполненные углекислотой. При исправленiи полученныхъ данныхъ на охлажденiе былъ примѣненъ слѣдующiй эмпирическiй приемъ: сохраняя по возможности всѣ условiя опредѣленiя одинаковыми, т. е. работая въ однихъ и тѣхъ же тигляхъ, при одинаковомъ погруженiи термометра въ металлическую ванну и т. п., были произведены измѣренiя температуръ затвердѣванiя чистыхъ металловъ — олова, кадмiя, свинца и цинка. Полученная разность между истинными температурами плавленiя названныхъ основныхъ веществъ и соотвѣтствующими наблюденными величинами наносилась на миллиметровую бумагу въ функцiи непосредственно наблюдаемой температуры. Вычерченная такимъ образомъ кривая позволяла находить искомую поправку на охлажденiе для всѣхъ температуръ въ предѣлахъ  $231,5^{\circ}$  —  $419^{\circ}$  (т. пл. Sn и Zn).

Впослѣдствiи, когда въ новой Химической Лабораторiи Горнаго Института былъ установленъ термоэлектрическiй регистрирующiй пирометръ <sup>1)</sup>, для нѣкоторыхъ наиболѣе характерныхъ сплавовъ были изучены посредствомъ этого прибора кривыя охлажденiя и провѣрено положенiе особенныхъ точекъ въ диаграммѣ плавкости.

Введенiемъ дополнительнаго сопротивленiя въ цѣпь термоэлемента отклоненiя свѣтового сигнала гальванометра были урегулированы такимъ образомъ, что 1 мм. шкалы отвѣчалъ  $2,20^{\circ}$  —  $1,98^{\circ}$

<sup>1)</sup> Н. С. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О. 36, 841 (1904). Zeit. anorg. Chem. 42, 184 (1904).



Т а б л и ц а 1.

Сплавы натрія съ кадміемъ.

№№.	Атомные проценты.		Температуры кристаллизаціи.		П р и м ѣ ч а н і я.
	Na.	Cd.	Начало.	Эвтек-тика.	
1	100,00	—	97,5°	—	
2	99,29	0,74	95,4		Эвтектическая точка $A_1$
3	98,26	1,74	114	95,0°	Октаэдры правильной системы.
4	95,83	4,17	180	»	
5	91,88	8,12	242	»	
6	65,92	34,08	321	»	
7	51,40	48,60	343	»	
8	48,71	51,29	350,5	»	
9	44,84	55,16	358	»	
10	44,25	55,75	366	»	
11	41,21	58,79	374	»	
12	37,98	62,02	379	»	
13	35,67	64,33	383,0	»	
14	33,21	69,79	384,0	—	Дистектическая точка $M_1$ . NaCd <sub>2</sub> содержитъ 33,33% ат. Na.
15	29,75	70,25	382,0	351	Октаэдры правильной системы.
16	27,94	72,06	379,0	»	
17	26,69	73,31	374	»	
18	23,90	76,10	365	»	
19	22,79	77,21	362	»	
20	20,82	79,18	353,5	»	
21	19,21	80,79	351,0	—	Эвтектическая точка В.

№№.	Атомные проценты.		Температура кристаллизаціи.		Примѣчаніи.
	Na.	Cd.	Начало.	Эвтектика.	
22	18,21	81,79	356,0	351	Кубическіе кристаллы.
23	17,29	22,71	358,4	»	
24	16,95	83,05	359,0	—	
25	16,01	83,99	362,5	—	
26	15,36	84,64	362,8	—	
27	14,73	85,27	363,0	—	
28	14,53	85,47	363,5	—	
29	14,25	85,75	363,5	—	Дистектическая точка $M_2$ . $NaCd_6$ содержитъ 14,29 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ат. Na.
30	13,63	86,37	362,2	290	Кубическіе кристаллы.
31	13,32	86,68	362,8	291	
32	13,19	86,81	361,5	»	
33	12,39	87,61	360,0	»	
34	12,10	87,90	357	»	
35	11,99	88,01	356	»	
36	11,39	88,61	351	»	
37	11,03	88,97	350,5	»	
38	10,68	89,32	348	»	
39	10,44	89,56	346,5	»	
40	10,09	89,91	343	»	
41	9,77	90,23	341	»	
42	9,43	90,57	339	»	
43	8,86	91,14	334	»	
44	8,43	91,57	327	»	
45	8,03	91,97	325	»	
46	7,84	92,16	319	»	



№№.	Атомные проценты.		Температуры кристаллизаціи.		Примѣчанія.
	Na.	Cd.	Начало.	Эвтектика.	
47	7,60	92,40	316,5	291	Кубическіе кристаллы.
48	7,31	92,69	313,5	»	
49	6,96	93,04	308,5	»	
50	6,79	93,21	304,5	»	
51	6,11	93,89	297,5	»	
52	5,50	94,50	291	—	Эвтектическая точка С.
53	4,69	95,31	301,5	291	
54	3,50	96,50	307,5	»	
55	2,20	97,80	313	»	
56	1,17	98,83	318,5	»	
57	0,00	100,00	321°	»	

въ интервалѣ температуръ  $100^{\circ}$  —  $420^{\circ}$ . Измѣренія произведены безъ помощи компенсаціи, причемъ т. наз. холодный спай термоэлемента поддерживался при постоянной температурѣ кипѣнія воды. Для градуировки прибора были приняты слѣдующія постоянныя точки:

т. кип. воды . . . . .	$100^{\circ}$
» пл. олова . . . . .	$231,5^{\circ}$
» » свинца . . . . .	$327,0$
» » цинка . . . . .	$419,0^{\circ}$

Кривыя охлажденія названныхъ металловъ (отъ Кальбаума въ Берлинѣ) наносились на фотограммахъ одновременно съ кривыми изслѣдуемыхъ сплавовъ.

Данныя, полученныя при термометрическихъ и пирометрическихъ наблюденіяхъ приведены на таблицѣ 1. Въ первомъ столбцѣ ея показаны №№ сплавовъ, во второмъ и третьемъ—атомные проценты натрія и кадмія, въ четвертомъ и пятомъ—соотвѣтствующія температуры начала кристаллизаціи и эвтектическихъ оставовъ.

Соотношенія между составомъ и температурами изображены графически на табл. IXа, причемъ на оси абсциссъ отложены кон-

центраціи сплавовъ, выраженные въ атомныхъ процентахъ, а по оси ординатъ — температуры кристаллизаціи. Какъ видно, діаграмма плавкости выражается кривой линіей  $AA_1M_1BM_2CD$ , состоящей изъ четырехъ вѣтвей,  $AA_1$ ,  $AM_1B$ ,  $BM_2C$  и  $CD$ ; послѣднимъ отвѣчаютъ слѣдующія особенныя точки діаграммы:

	Температура.	Атомн. проценты Na.	Отношеніе атомовъ Na: Cd.
Эвтектическая точка $A_1$	95,4°	99,26	134,13:1
Дистектическая » $M_1$	384,0	33,21	1: 2,01
Эвтектическая » $B$	351,0	19,21	1: 4,21
Дистектическая » $M_2$	363,5	14,25	1: 6,02
Эвтектическая » $C$	291,0	5,50	1:17,18

Крайнія вѣтви  $AA_1$  и  $CD$  соотвѣтствуютъ выдѣленію кристалловъ натрія и свинца. Первый отрѣзокъ ( $AA_1$ ) опредѣлена по даннымъ Гейкока и Невилля <sup>1)</sup> надъ затвердѣваніемъ слабыхъ растворовъ кадмія въ натрій.

На основаніи положенія температурныхъ максимумовъ  $M_1$  и  $M_2$ , необходимо заключить о существованіи двухъ опредѣленныхъ соединений  $NaCd_2$  и  $NaCd_6$ , плавящихся безъ разложенія при 384,0° и 363,5°. Этими веществами принадлежатъ вѣтви діаграммы  $A_1M_1B$  и  $BM_2C$ . Согласно предложенной равнѣ <sup>2)</sup> номенклатурѣ опредѣленныхъ интерметаллическихъ соединений (металлидовъ), первое тѣло должно получить названіе дикадмида натрія, а второе — гексакадмида натрія.

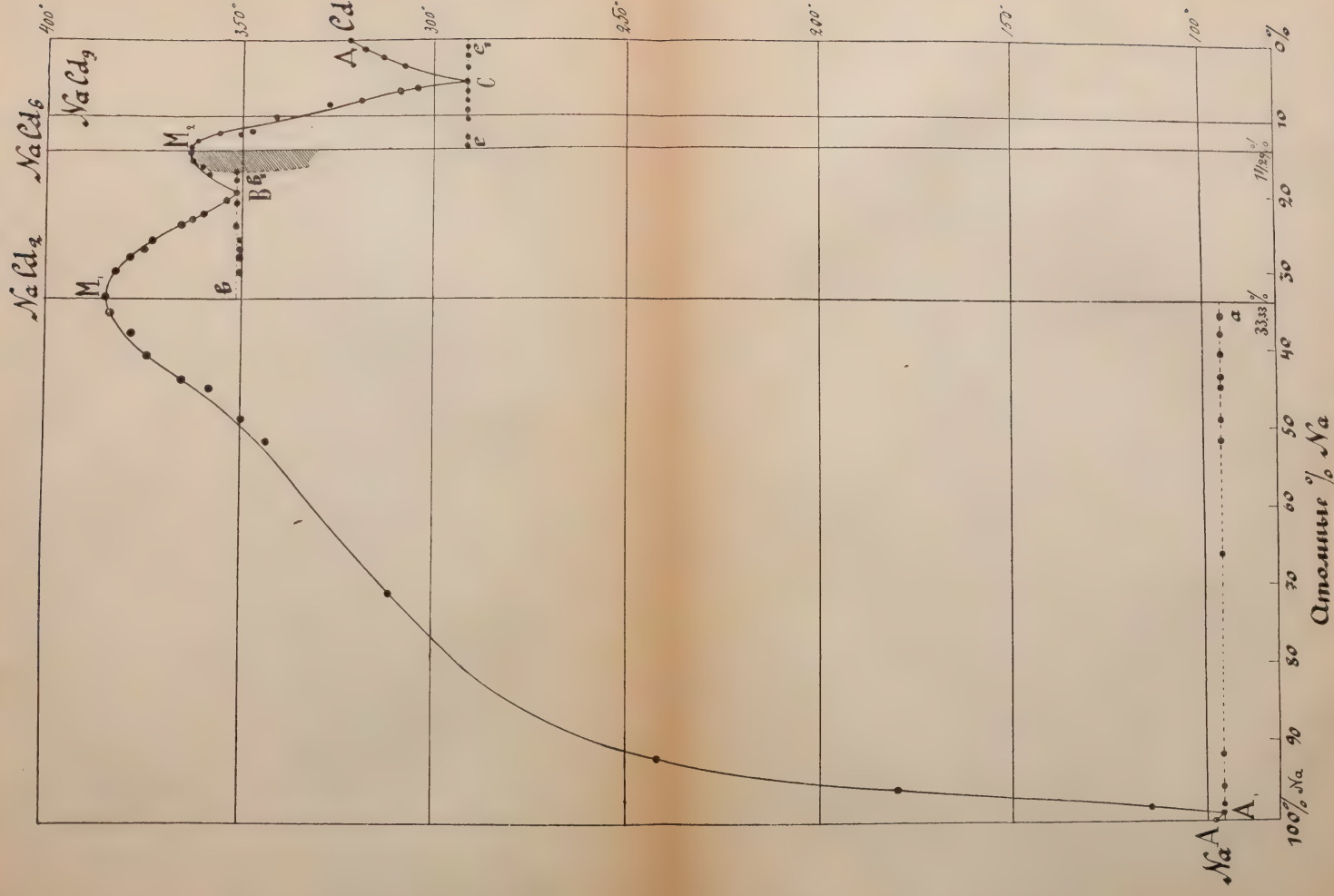
Дикадмидъ натрія ( $NaCd_2$ ). Это вещество можетъ быть получено въ видѣ отчетливо образованныхъ, октаэдрическихъ кристалловъ. Съ этой цѣлью медленно охлажденные сплавы съ содержаніемъ 60°—70% ат. Na подвергаются обработкѣ спиртомъ, который извлекаетъ избыточный натрій, не дѣйствуя на соединеніе  $NaCd_2$ . Кристаллы послѣдняго медленно реагируютъ съ водой и довольно долго сохраняются въ закупоренныхъ сосудахъ, нѣкоторое время безъ измѣненія блеска ихъ граней.

<sup>1)</sup> Heycock a. Neville. Journ. Chem. Soc. 55, 673.

<sup>2)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Степановъ. Ж. Р. Х. О. 37, 668 (1905); Zeitschr. anorg. Chemie. 46, 179 (1905).







П. П. Сущинскій весьма обязательно произвелъ въ минералогическомъ кабинетѣ С. П. Б. Университета кристаллографическое изслѣдованіе дикадмида натрія и сообщилъ намъ нижеслѣдующія данныя: <sup>1)</sup>).

«Въ свѣжеприготовленномъ состояніи соединеніе  $\text{NaCd}_2$  состоитъ изъ маленькихъ (въ нѣсколько мм.) индивидуумовъ: палочекъ и иголочекъ оловянно-бѣлаго цвѣта, который, однако, черезъ нѣсколько дней переходитъ въ стально-сѣрый. Черта металлически-сѣрая. Твердость было затруднительно опредѣлить, вслѣдствіе малго размѣра индивидуумовъ. Между палочками и иголочками этого кадмида можно замѣтить маленькіе (обыкновенно не болѣе 1 мм.) хорошо образованные кристаллы октаэдрической формы. Измѣренія были произведены на одномъ изъ такихъ экземпляровъ съ блестящими гранями, но съ посредственнымъ качествомъ рефлексовъ и показали, что кристаллъ представляетъ собою комбинаціи октаэдра и ромбическаго додекаэдра съ угломъ  $(111):(101)=35^\circ 13'$  (среднее изъ трехъ измѣреній). Попытки измѣрить другіе кристаллы не увѣнчались успѣхомъ, т. к. грани не отражали. Палочки и иголки даннаго вещества иногда обладаютъ хорошо выраженнымъ ребромъ въ продольномъ направленіи; это ребро могло быть измѣрено и обнаружило уголъ въ  $70\frac{1}{2}^\circ$ . Слѣдовательно, призматическія палочки являются ничѣмъ инымъ, какъ вытянутыми октаэдрами. Спайность не была наблюдаема».

Удѣльный вѣсъ кристалловъ  $\text{NaCd}_2$  опредѣленъ нами равнымъ 5,669 при  $20^\circ/4^\circ$ .

Кривыя охлажденія, записанныя регистрирующимъ приборомъ для сплавовъ съ 99,26%—33,33% ат. Na, имѣютъ по двѣ остановки: одна изъ нихъ—перемѣнная—опредѣляетъ начало кристаллизаціи соединенія  $\text{NaCd}_2$ ; вторая остановка, совершающаяся при постоянной температурѣ  $=95^\circ$ , принадлежитъ эвтектической точкѣ  $A_1$ . На участкѣ  $A_1M_1$  наблюдается изгибъ около 50% ат. Na; кривыя охлажденія не даютъ никакихъ указаній на переходныя точки, связанныя съ существованіемъ  $\text{NaCd}$  или другихъ соединеній, кромѣ  $\text{NaCd}_2$ .

Горизонтальныя эвтектическія линіи  $A_1a$  и  $bB$  доходятъ до ординаты  $aM_1$ , опредѣляемой отношеніемъ атомовъ  $\text{Na}:\text{Cd}=1:2$ . При этомъ, по мѣрѣ приближенія къ названной концентраціи, продолжительность эвтектическихъ остановокъ постоянно убываетъ.

<sup>1)</sup> П. Сущинскій, Zeit. f. Krystallographie. 38, 265 (1903).

Такія свойства наглядно доказываютъ, что твердая фаза, отвечающая вѣтви  $A_1M_1B$ , не образуетъ твердыхъ растворовъ замѣтныхъ концентрацій и обладаетъ постояннымъ составомъ, требуемымъ формулой  $NaCd_2$ .

Гексакадмидъ натрія  $NaCd_6$ . Вѣтвь  $BM_2C$  (19,21—7,10% ат. характеризуется выдѣленіями кубическихъ кристалловъ, которымъ слѣдуетъ придать составъ гексакадмида натрія  $NaCd_6$ . Къ такому заключенію приводятъ данныя, полученные различными путями.

Опредѣленіе состава жидкой фазы въ точкѣ  $M_2$ , отвечающей максимальной температурѣ плавленія на вѣтви  $BM_2C$ , даетъ довольно близко отношеніе атомовъ  $Na : Cd = 1 : 6$ . Для полученія болѣе достовѣрныхъ результатовъ наблюденія названной вѣтви были повторены нѣсколько разъ, какъ термометрически, такъ и посредствомъ регистрирующаго пирометра; при этомъ содержаніе натрія находилось анализомъ.

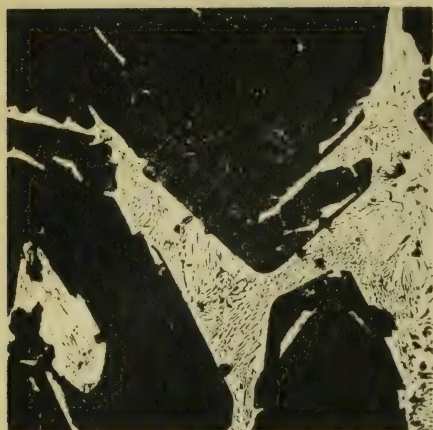
Нужно замѣтить, что способность гексакадмида къ сильному переохлажденію при затвердѣваніи затрудняетъ температурныя наблюденія. Прививка готовыхъ кристалловъ и энергическое помѣшиваніе не всегда могли вполне устранить эти нежелательныя явленія переохлажденія.

Пониженіе температуры въ зависимости отъ состава на участкѣ  $M_2B$  (14,29—19,21% ат.  $Na$ ) представляется гораздо болѣе постепеннымъ, чѣмъ для сплавовъ, содержащихъ менѣе 14,29% ат.  $Na$ . Подобное различіе стоитъ въ связи съ образованіемъ твердыхъ растворовъ (смѣшанныхъ кристалловъ), выдѣляющихся изъ сплавовъ съ 14,29—17,0% ат.  $Na$ . Кривыя охлажденія для этихъ концентрацій не имѣютъ вторыхъ остановокъ при температурѣ эвтектической точки  $B$ . Проходящая черезъ послѣднюю горизонтальная линія  $Bb_1$  не достигаетъ ординаты  $M_2c$  и заканчивается въ точкѣ  $b_1$  около 17,0% ат.  $Na$ .

Незначительная величина температурнаго интервала кристаллизаціи, т. е. разности между температурами начала и конца затвердѣванія свидѣтельствуетъ о томъ, что при 14,29—16,5% ат.  $Na$  составы выдѣляющихся твердыхъ растворовъ близки къ концентраціямъ соответствующихъ жидкихъ фазъ. Вслѣдствіе этого сплавы съ отношеніемъ атомовъ  $Cd : Na = 5—6$  застываютъ подобно однороднымъ веществамъ. Но какъ только отношеніе  $Cd : Na$  становится болѣе 6, то на кривыхъ охлажденія рѣзко обозначается остановка при 291°, принадлежащая эвтектической точкѣ  $C$  (линія







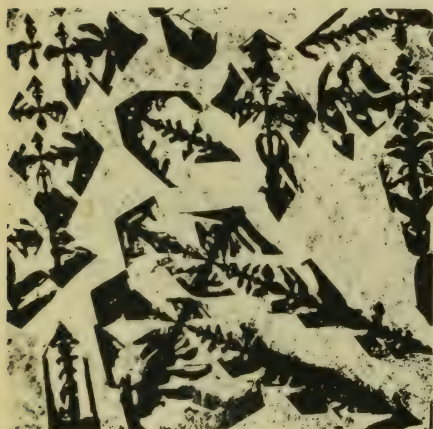
1. 29 0/0.

Ув. 50.



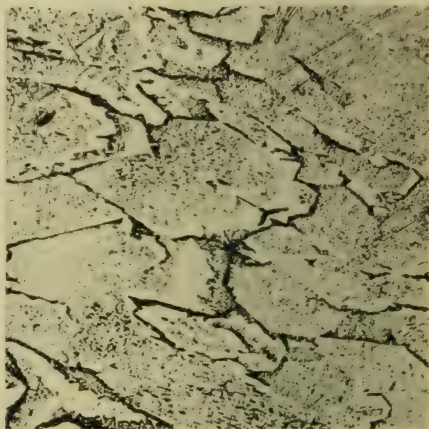
2. 22 0/0.

Ув. 150.



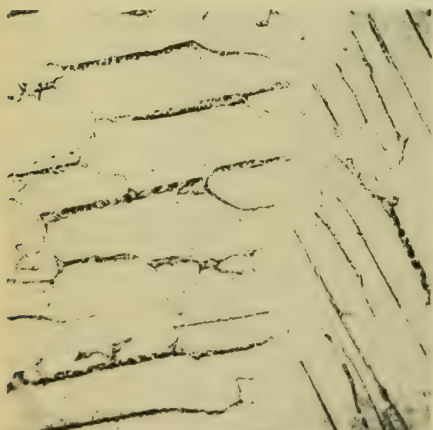
3. 22 0/0.

Ув. 120.



4. 16, 20 0/0.

Ув. 60.



5. 14, 8 0/0.

Ув. 50.



6. 9, 5 0/0.

Ув. 50.

Атомные 0/0 Na.

$\text{CsCd}_6$ ). При этихъ условіяхъ составъ твердой фазы уже является постояннымъ, отвѣчая опредѣленному соединенію  $\text{NaCd}_6$ .

Весьма замѣчательно, что подобныя отношенія наблюдаются также на кривой плавкости гексамеркурида цезія  $\text{CsHg}_6$  <sup>1)</sup>, принадлежащаго къ одному и тому же типу



какъ и описываемый натріевый кадмидъ  $\text{NaCd}_6$ . Соединеніе  $\text{CsHg}_6$  также плавится безъ разложенія и, при кристаллизаціи изъ сплавовъ съ 17,4 — 14,3% ат. Cs ( $\text{Hg}:\text{Cs} = 4,7 — 6,0:1$ ), образуетъ твердые растворы, характеризуемые отсутствіемъ эвтектическихъ остановокъ на кривыхъ охлажденія. Подобно  $\text{NaCd}_2$  гексакадмидъ  $\text{NaCd}_6$  является очень стойкимъ соединеніемъ, температура плавленія котораго ( $363,5^\circ$ ) лежитъ выше соотвѣтствующей величины для кадмія—какъ наиболѣе трудноплавкаго компонента изучаемой двойной системы.

## 2. Микроструктура.

Сравнительное постоянство ди- и гексакадмидовъ на воздухѣ и ихъ способность лишь медленно реагировать съ водой позволяютъ приготовить изъ сплавовъ съ содержаніемъ 66,7 — 100% атом. Cd шлифы настолько удовлетворительные, что они могутъ быть подвергнуты микрографическому изученію. Данныя послѣдняго метода находятся въ полномъ согласіи съ результатами термическаго изслѣдованія.

Рис. 1 — 4 табл. X изображаютъ микроструктуру сплавовъ, принадлежащихъ вѣтви  $M_1B$  діаграммы плавкости (33,33% — 19,21% атом. Na). При очень осторожной обработкѣ препарата водой, подкисленной азотной или уксусной кислотой, сначала протравляется дикадмидъ и окрашивается въ темный цвѣтъ, между тѣмъ какъ второй структурный компонентъ — гексакадмидъ  $\text{NaCd}_6$  относительно мало измѣняется и остается бѣлымъ.

На рис. 1 (табл. X) представленъ сплавъ съ 29% атом. Na; темные кристаллы  $\text{NaCd}_2$  занимаютъ довольно большую часть шлифа и окружены слоистой эвтетикой, составленной изъ смѣси  $\text{NaCd}_2$  и  $\text{NaCd}_6$ . Микрограммы №№ 2 и 3 (22% атом. Na) показываютъ характерныя октаэдрическія формы роста, свойственныя соединенію  $\text{NaCd}_2$ . Количество послѣдняго здѣсь значительно меньше, чѣмъ

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и Г. Жуковский. О меркуридахъ цезія и рубидія. Ж. Р. Х. О. 37, 998 (1905).



въ № 1; наоборотъ площадь эвтектики является соотвѣтственно увеличенной.

Шлифы съ содержаніемъ 14,29% — 16,5% атом. Na представляютъ сплошную кристаллизацию, безъ указаній на присутствіе эвтектической массы на границахъ соприкосновенія отдѣльныхъ кристалловъ. Въ качествѣ примѣра можетъ служить фотограмма № 4, табл. X, представляющая шлифъ съ содержаніемъ 16,2% атом. Na, протравленный слабой азотной кислотой. Подобная структура свойственна твердымъ растворамъ.

Для сплавовъ съ 14,29—8,0% атом. Na наблюдается иное строеніе. Соотвѣтствующія микрограммы изображены на рис. 5—6, табл. X и рис. 7—8 табл. XI. Препараты были приготовлены такимъ образомъ, что послѣ протравленія смѣсью разведенной уксусной кислоты съ перекисью водорода, шлифъ осторожно протирали на замшѣ. При травленіи обыкновенно окрашиваются оба структурныхъ элемента, но не всегда равномерно. Болѣе твердые и легче полирующіеся кубическіе кристаллы  $\text{NaCd}_6$  при протираніи становятся бѣлыми и блестящими, между тѣмъ какъ эвтектическая смѣсь кадмія и соединенія  $\text{NaCd}_6$  остается темной. Количество эвтектически постепенно возрастаетъ по мѣрѣ уменьшенія содержанія натрія, какъ это видно изъ сравненія фотограммъ 5, 6, 7 и 8 (табл. X и XI).

Рис. 5 отвѣчаетъ сплаву, содержащему 14,0% атом. Na, т. е. на 0,29% ат. Na, менѣе, чѣмъ для соединенія  $\text{NaCd}_6$ ; незначительные прожилки темной эвтектики расположены по направленіямъ, параллельнымъ къ наружнымъ гранямъ кубическихъ кристалловъ. Строеніе послѣднихъ и ихъ формы роста видны еще яснѣе на рис. 6 и 7.

Микрограммы 8 и 9 (табл. XI) изображаютъ структуру шлифа и наружный видъ поверхности сплава съ 8,5% ат. Na. Кристаллы  $\text{NaCd}_6$  состоятъ главнѣйше изъ кубовъ, окруженныхъ эвтектической массой, но между ними попадаются и призматическія образованія съ гексагональнымъ поперечнымъ сѣченіемъ.

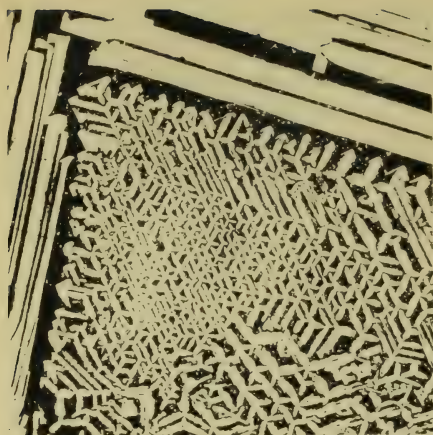
При увеличеніи содержанія кадмія, количество призматическихъ кристалловъ растетъ и при 7 — 8% ат. Na они составляютъ главнѣйшую массу застывшаго сплава.

По аналогіи съ составомъ меркуридовъ калия<sup>1)</sup> и рубидія этому

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 31, 942 (1899); Zeit. anorg. Chem. 23, 439 (1900). Н. Курнаковъ и Г. Жукowski, Ж. Р. Х. О. 37, 998 (1905).

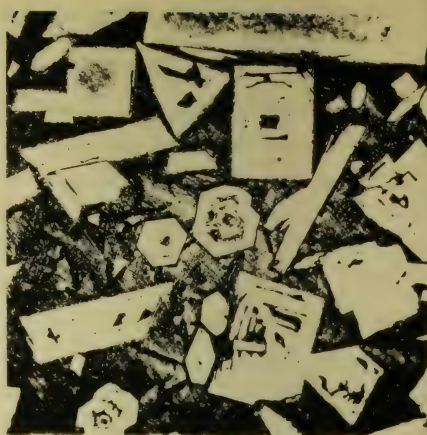
LIBRARY  
OF THE

UNIVERSITY OF MICHIGAN



7. 9,50%.

ув. 50.



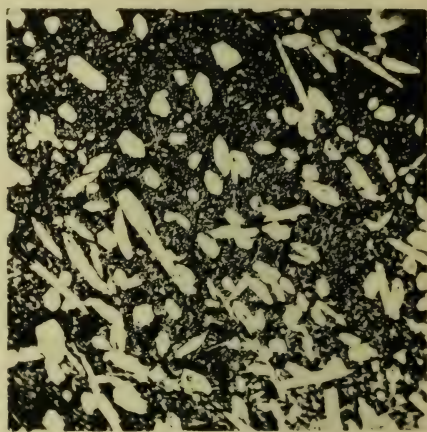
8. 8,50%.

ув. 50.



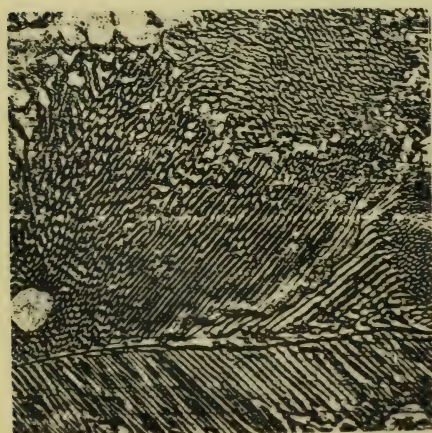
9. 8,50%.

ув. 5.



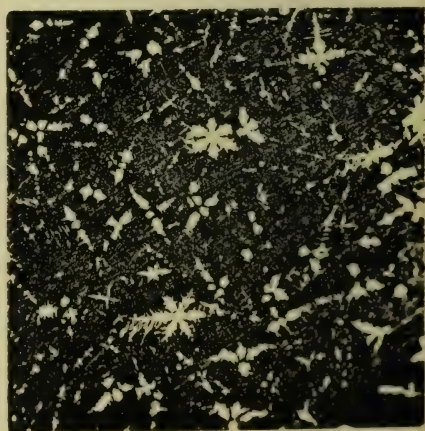
10. 60%.

ув. 60.



11. 5,30%.

ув. 130.



12. 4,80%.

ув. 50.

Атомные % Na.



веществу слѣдуетъ придать формулу  $\text{NaCd}_n$ , гдѣ  $n = 9$  или  $10$  (ионоили декакадмида натрія); въ настоящее время для окончательнаго рѣшенія этого вопроса мы не имѣемъ еще опредѣленныхъ данныхъ.

Названному кадмиду должна принадлежать особая вѣтвь диаграммы плавкости, но соответствующая переходная точка (между  $8 - 10^\circ/\text{о}$  ат. Na) не выражена на кривыхъ охлажденія съ достаточной опредѣленностью. На рис. 10 (табл. XI) видны кристаллы послѣдняго соединенія, ясно отличающіеся по своему виду отъ кубическихъ образованій гексакадмида. Образецъ приготовленъ также, какъ было указано для рис. 5—8. Темныя мѣста представляютъ сильно протравленную эвтектику, двойная, слоистая структура которой можетъ быть обнаружена при очень осторожномъ дѣйствіи на препаратъ воды съ подмѣсю перекиси водорода.

Полученная такимъ путемъ фотограмма изображена на рис. 11, табл. XI; она отвѣчаетъ сплаву съ содержаніемъ  $5,3^\circ/\text{о}$  ат. Na, очень близкому по составу къ эвтектической точкѣ  $C$  ( $5,5^\circ/\text{о}$  ат. Na). Эвтектическая масса состоитъ изъ очень тонкихъ, перемежающихся слоевъ кадмія и соединенія  $\text{NaCd}_n$  ( $n = 9$  или  $10$ ), образующихъ древовидныя скопленія. По своему виду онѣ очень напоминаютъ строеніе эвтектики, свойственной металлическому магнію въ его сплавахъ съ оловомъ <sup>1)</sup>.

Вѣтвь  $CD$  отвѣчаетъ выдѣленію кадмія, характерная кристаллизація котораго въ формѣ шестилучевыхъ звѣздъ гексагональной системы видна на рис. 12, табл. XI ( $4,8^\circ/\text{о}$  ат. Na).

Существованіе и свойства соединеній  $\text{NaCd}_2$  и  $\text{NaCd}_6$  являются нагляднымъ доказательствомъ общности химическихъ типовъ, свойственныхъ кадмидамъ и ртутидамъ щелочныхъ металловъ. Несмотря на необычность формъ, въ металлическихъ производныхъ мы имѣемъ то же самое постоянство опредѣленныхъ типовъ, какъ это свойственно для другихъ, болѣе изученныхъ классовъ химическихъ соединеній.

Съ другой стороны, способность полученнаго нами гексакадмида натрія давать твердые растворы съ избыткомъ одного изъ компонентовъ (натрія) представляется особенностью, довольно часто наблю-

---

Ближайшимъ аналогомъ этого кадмида представляется также, полученное Ф. Бейштейномъ и Ритомъ, цинковое соединеніе натрія, составъ котораго (Mathewson, Zeit. anorg. Chem. 48, 199) выражается формулой  $\text{NaZn}_n$ , гдѣ  $n = 11$  или  $12$ .

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Степановъ. Ж. Р. Х. О. 37, 668 (1905); Zeit. anorg. Chem. 46, 177 (1905).

даемой среди взаимныхъ соединеній металловъ. Такого рода твердые растворы большей или меньшей концентраціи обнаружены для  $\text{K}\text{Hg}_2$ ,  $\text{Na}\text{I}$ ,  $\text{Cs}\text{Hg}_6$ ,  $\text{NiSb}^1$ ),  $\text{Ni}_3\text{Sb}^2$ ),  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2^2$ ),  $\text{Fe}_2\text{Si}^3$ ), и др. веществъ, которые всѣ несомнѣнно принадлежать къ опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ. Кромѣ того, цѣлый рядъ тѣлъ, напримѣръ  $\text{SbCu}_3^4$ ),  $\text{AgMg}^5$ ),  $\text{NiSb}^6$ ),  $\text{Ni}_2\text{Si}^7$ ), образуютъ твердые растворы (смѣшанные кристаллы) съ обоими компонентами.

Измѣненіе концентраціи твердой фазы названныхъ веществъ доставляютъ экспериментальное подтвержденіе правильности воззрѣній Бертолле<sup>8</sup>), утверждавшаго, что составъ химическихъ соединеній является переменнымъ.

## 0 переходѣ отъ кристаллическихъ къ коллоидальнымъ тѣламъ.

В. Курилова.

§ 1. Введение. Последнее столѣтіе химическаго знанія носило въ себѣ ту характерную особенность, что главное вниманіе удѣлялось изученію такъ называемымъ химическимъ соединеній, т. е. веществъ, по составу своему, подчиняющихся закону простыхъ стехиометрическихъ отношеній компонентовъ. Этого рода вещества довольно легко уложились и въ рамки химической систематики, съ одной стороны имѣющей основаніемъ періодическій законъ, а съ другой атомическую теорію. Исходя изъ состава простѣйшихъ по составу веществъ—окисей, ангидридовъ, щелочей, кислотъ, солей, и т. д., и изъ положенія этихъ веществъ въ химической классификаціи, химикъ старался всякое болѣе сложное тѣло ввести въ классификаціонныя рамки, созданныя ли какъ ска-

<sup>1</sup>) Н. Курнаковъ и И. Подкопаевъ. Ж. Р. Х. О. т. 37, засѣданіе 1 декабря 1955 г. К. Лосевъ. Zeit. f. anorg. Chem. 49, 58 (1906).

<sup>2</sup>) Н. Курнаковъ и Н. Константиновъ. Ж. Р. Х. О. т. 38, засѣданіе 2 марта 1906 г.

<sup>3</sup>) Guertler u. Tammann. Zeit. f. anorg. Chem. 47, 163 (1905).

<sup>4</sup>) А. Байковъ. Ж. Р. Х. О. Bull. de la Société d'Encouragement. 1903, p. 658.

<sup>5</sup>) С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. 38, 17 (1906).

<sup>6</sup>) Vogel. Zeit. f. anorg. Chem. 48, 319 (1905).

<sup>7</sup>) Guertler u. Tammann. Zeit. anorg. Chem. 49, 93 (1905).

<sup>8</sup>) Berthollet. Essai de statique chimique, I. p. 373.

зано періодическимъ закономъ, или же опираясь на теорію атомности и ея развитіе—теорію химическаго строенія.

Мало-по-малу надвинулась новая серія фактовъ, сначала попутно при изученіи другихъ вопросовъ, а затѣмъ уже и со спеціальною цѣлью ихъ изслѣдованія. Пришлось особливо считаться съ цѣлымъ рядомъ сложныхъ по составу веществъ, начиная отъ гидратовъ, амміакатовъ и т. п., вплоть до самыхъ разнообразныхъ продуктовъ присоединенія. Если эти вещества, по крайней мѣрѣ, въ большинствѣ случаевъ, подчинялись закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній компонентовъ, то на ряду съ ними встрѣчались и такіе представители, которые не только не вкладывались въ классификаціонныя рамки, но, повидимому, и самый законъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній компонентовъ не имѣлъ болѣе для нихъ приложенія,—таковы, напр., такъ называемыя абсорпціонныя соединенія, приближающіяся по свойствамъ къ твердымъ растворамъ.

Все разнообразіе свойствъ вещества однако далеко еще не исчерпывается свойствами продуктовъ присоединенія и абсорпціонныхъ веществъ. Среди природныхъ веществъ, такъ равно и среди веществъ искусственно получаемыхъ, уже давно извѣстны такіе представители, составъ коихъ не только не подчиняется закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній, но и другой основной законъ—законъ постоянства состава—здѣсь теряетъ свою примѣнимость: есть вещества, кои могутъ быть получены только однимъ определеннымъ способомъ и составъ коихъ непрерывно мѣняется во времени,—такowymi будутъ такъ называемыя коллоидальныя вещества.

Если для продуктовъ присоединенія — для гидратовъ, амміакатовъ, для комплексныхъ соединеній мы не имѣемъ до сихъ поръ подходящей классификаціи, то тѣмъ болѣе классификація болѣе сложныхъ представителей вещества остается пока въ зачаточномъ состояніи.

§ 2. Классификація амміакатовъ. Въ первую половину прошлаго 1905 года пытался я, хотя бы чисто эмпирическимъ путемъ, систематизировать амміакаты солей. Выбравши около 130 амміакатовъ, для которыхъ имѣются указанія въ литературѣ и составъ коихъ являлся установленнымъ на основаніи болѣе достовѣрныхъ опытовъ, пробовалъ я подыскать какой-либо признакъ, который позволилъ бы вдвинуть амміакаты въ исторически создавшіяся рамки химической систематики. Попытки были безрезультатны, ибо 1) нѣкоторыя соли давали по нѣскольку амміакатовъ, 2) нѣкоторые



амміакаты обладали составомъ, не отвѣчающимъ закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній, 3) нѣкоторые амміакаты представляли завѣдомо смѣси нѣсколькихъ веществъ.

Послѣ многихъ и безплодныхъ попытокъ рѣшилъ я отказаться отъ мысли, чтобы вдвинуть въ обычную систематику всѣхъ представителей этого рода веществъ, а рѣшилъ ограничиться лишь тѣми изъ нихъ, 1) составъ которыхъ подчинялся закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній, 2) кои могли быть получены различными способами, сохраняя одинъ и тотъ же составъ, т. е. которые подчинялись закону постоянства состава и 3) форма которыхъ повторялась въ цѣломъ ряду аналогичныхъ солей.

Основаніемъ для подобнаго приѣма служилъ тотъ фактъ, что химическая классификація именно и создавалась на изученіи такихъ веществъ, за коими считалась наличность трехъ вышеприведенныхъ признаковъ.

Ограничивши свою задачу, я пришелъ къ возможности представить составъ амміакатовъ солей въ видѣ общей формулы  $M^{(n)}X_n \cdot nk(NH_3)$ , гдѣ  $n$  обозначаетъ атомность металла  $M$ , а  $k$ —нѣкоторая постоянная величина, зависящая отъ положенія элемента въ періодической системѣ. Для интересующихся этимъ вопросомъ позволю указать мою брошюру: «Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой въ химіи»—изданіе Екатеринбургскаго высшаго горнаго училища 1905 года.

Исходя изъ указанной выше формулы, систематика указаннаго класса амміакатовъ или «амміакатовъ перваго класса», какъ они названы въ цитированномъ сочиненіи, по періодическому закону представится въ слѣдующемъ простомъ видѣ:

Положеніе элемента въ группѣ:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Значеніе $k$ . . . . .	1	1	1	1	—	1	2	$1\frac{1}{2}$
Значеніе $nk$ . . . . .	1	2	3	4	—	6	4	2

Примѣры: 1) Указать составъ амміаката перваго класса для хлористаго цинка. Составъ, согласно общей формулѣ, долженъ быть  $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ ; въ дѣйствительности—только амміакатъ этого состава получается при различныхъ способахъ образованія и форма этого амміаката имѣетъ мѣсто во всемъ ряду двухатомныхъ металловъ. 2) Указать составъ амміаката для азотносеребряной соли. Согласно атомности серебра и положенію между VIII и I группами имѣемъ значеніе  $k=1$ , или  $k=2$ , или  $k=1\frac{1}{2}$ , откуда составъ амміаката представится въ видѣ  $AgNO_3NH_3$ ,  $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ ,  $AgNO_3 \cdot 1\frac{1}{2}NH_3$ ;

въ дѣйствительности, какъ было установлено моими же прежними опытами, для азотносеребряной соли амміаката перваго класса долженъ отвѣчать формулѣ  $\text{AgNO}_3\text{2NH}_3$ .

Второй примѣръ показываетъ намъ, что указанный выше приемъ систематики служитъ лишь для объясненія состава амміаката, а въ смыслѣ предсказанія состава — значеніе его не простирается далѣе контроля, ибо здѣсь не задается составъ, по крайней мѣрѣ, что касается всѣхъ случаевъ, съ полной опредѣленностью, въ видѣ одной единственной формулы.

Задача моя состояла прежде всего въ томъ, чтобы показать нѣкоторыя выгодныя стороны подраздѣленія продуктовъ присоединенія на группы, на два класса — одинъ классъ веществъ, близко стоящихъ къ типичнымъ простѣйшимъ химическимъ соединеніямъ, и другой классъ веществъ, составъ коихъ не укладывается въ рамки обычной систематики.

Изъ вышеприведеннаго слѣдуетъ далѣе, что указанный приемъ подраздѣленія амміакатовъ на два класса можетъ быть поставленъ въ полный параллелизмъ съ не такъ давно излюбленнымъ приемомъ подраздѣленія органическихъ веществъ на «атомныя» и «молекулярныя», и именно въ тѣхъ случаяхъ, когда весь рядъ соединеній даннаго элемента не укладывался въ обычные классификаціонныя рамки.

Приемъ подраздѣленія амміакатовъ на два класса — одинъ, къ которому принадлежать вещества, подчиняющіяся химической систематикѣ, — и другой — классъ веществъ, выходящихъ изъ классификаціонныхъ рамокъ, можетъ быть, конечно, примѣненъ и къ другимъ продуктамъ присоединенія, каковы, напр., гидраты, двойныя соли и т. под. Но если бы поступить такимъ образомъ и затѣмъ ограничиться изученіемъ лишь тѣхъ веществъ, составъ коихъ отвѣчаетъ закону постоянства состава и простыхъ стехиометрическихъ отношеній, то это значило бы сгруппировать задачи химіи, изучающей вещество во всѣхъ его разнообразныхъ измѣненіяхъ.

Отсюда слѣдуетъ тотъ выводъ, что необходимо разработать классификацію и тѣхъ веществъ, кои не подчиняются ни по составу, ни по образованію своему основнымъ законамъ химіи; разъ предстоитъ классифицировать вещества, не подчиняющіяся основнымъ законамъ, то логически слѣдуетъ заключить, что базой классификаціи такихъ веществъ не могутъ, по крайней мѣрѣ исключительно, чтобы не сказать болѣе, служить тѣ принципы, на которыхъ со-  
здавалась классификація простѣйшихъ химическихъ соединеній.

§ 3. Гипотеза непрерывной химической цѣпи. Въ § 1 были упомянуты признаки коллоидальныхъ веществъ, ставящихъ этотъ классъ представителей матеріи какъ бы въ обособленное положеніе. Типичный коллоидъ не можетъ быть полученъ разнообразными способами съ однимъ и тѣмъ же составомъ, на составъ коллоида вліяютъ температура, среда, малѣйшія измѣненія въ составѣ реагирующихъ веществъ. Мало того — мы можемъ перейти отъ гидрозольа къ гидрогелю независимо отъ состава гидрозольа при вліяніи, напр., механической причины — простого взбалтыванія, самый составъ происшедшаго геля мѣняется во времени, въ каждой единицѣ объема въ теченіе времени будетъ различное количество реагирующихъ родовъ молекулъ, — нельзя говорить о составѣ гидрозольа или псевдораствора въ томъ смыслѣ, какъ мы говоримъ о концентраціи раствора.

Не смотря на все разнообразіе свойствъ динамическаго состоянія коллоидальнаго вещества, несомнѣнно одно: коллоидальныя вещества по составу своему и по характеру образованія не подчиняются ни закону постоянства состава, ни закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній.

Далѣе намъ извѣстно, что продукты присоединенія, подобныя амміакатамъ второго класса, также не подчиняются указаннымъ двумъ законамъ въ то время, какъ продукты присоединенія перваго класса даже могутъ быть введены въ рамки обычной систематики.

Наконецъ, что касается состава коллоидальныхъ веществъ, то обыкновенно это такія вещества, кои въ состояніи псевдораствора обладаютъ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ — аналогичное отношеніе, если и въ меньшей степени, наблюдается и для продуктовъ присоединенія второго класса.

Такимъ образомъ между коллоидальными веществами съ одной стороны и продуктами присоединенія второго класса — съ другой обнаруживается рядъ общихъ признаковъ, а отсюда — какъ непосредственный выводъ вытекаетъ возможность перехода малыми измѣненіями, черезъ различныхъ представителей вещества, отъ продуктовъ присоединенія къ коллоидальнымъ веществамъ и отъ водныхъ растворовъ продуктовъ присоединенія къ псевдорастворамъ или гидрозольамъ.

И если теперь принять во вниманіе, что между продуктами присоединенія второго класса и продуктами присоединенія перваго класса возможно реализовать переходъ путемъ непрерывнаго измѣненія свойствъ вещества, переходъ черезъ дѣйствительно реали-

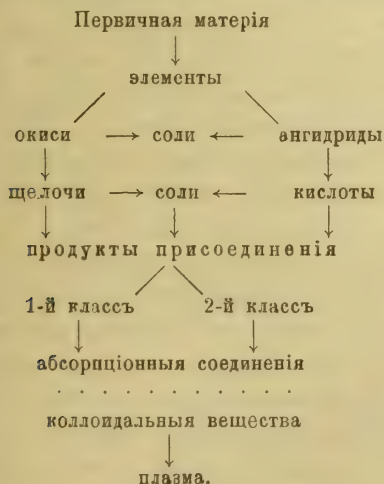


зѣмыхъ представителей соединенийъ различной сложности частицы, если извѣстно далѣе, что аналогичный переходъ уже установленъ между элементами и продуктами присоединенія перваго рода, то мы логически приходимъ къ возможности представленія всѣхъ веществъ какъ природныхъ, такъ и искусственно получаемыхъ въ видѣ одной непрерывной химической цѣпи.

*Начальная матерія (Prima materia, электронъ) → элементы → соединенія перваго порядка (окиси, ангидриды) → соединенія втораго порядка (кислоты, щелочи) → соединенія третьаго порядка (соли) → продукты присоединенія перваго класса (гидраты, амміакаты, двойныя соли, комплексныя соли) → продукты присоединенія втораго класса → абсорпціонныя соединенія → коллоидальныя вещества (гидрозоли, гидрогели) → ... плазма.*

Начальнымъ звеномъ такой непрерывной химической цѣпи будетъ служить начальная (первичная) матерія, а послѣднимъ звеномъ—живая плазма.

Для наглядности непрерывная химическая цѣпь можетъ быть представлена въ видѣ нижеслѣдующей упрощенной діаграммы:



§ 4. Оправданіе гипотезы непрерывной химической цѣпи. Всякое теоретическое представленіе, какъ бы скромно оно ни было, должно удовлетворять слѣдующимъ тремъ главнѣйшимъ требованіямъ: 1) оно должно обладать логическими обоснованіями, 2) должно въ сущности своей характеризоваться единствомъ идеи, 3) должно давать толчекъ къ дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ, указывая на возможность фактовъ, еще не извѣстныхъ.

Логическія объясненія гипотезы непрерывной химической цѣпи приведены въ § 3. Что касается единства идеи, то гипотеза эта имѣетъ въ основѣ ничто иное, какъ эволюціонный принципъ, сослужившій уже весьма важную службу въ исторіи естествознанія и, наконецъ,—что касается предсказанія неизвѣстныхъ фактовъ, то отвѣтомъ на это требованіе и служить нижеизлагаемое изслѣдованіе взаимодѣйствія между амміакомъ и водными растворами цинковыхъ солей.

Амміакъ, какъ извѣстно, даетъ съ цинковыми солями осадокъ, который въ избыткѣ реактива растворяется. И если мы въ области увеличивающагося осадка, при постепенномъ прибавленіи амміака, имѣемъ обычный насыщенный растворъ, то въ тотъ моментъ, когда количество осадка достигаетъ максимума, мы имѣемъ уже ничто иное, какъ псевдорастворъ, показывающій всѣ свойства гидрозоля и при взбалтываніи нацѣло переходящій въ гидрогель (полное свертываніе).

Изслѣдованіе этого примѣра, доказывающаго возможность непрерывнаго перехода отъ кристаллическихъ тѣлъ къ коллоидамъ, начато было уже давно въ лабораторіи Екатеринославскаго высшаго горнаго училища, и результаты частью приведены въ выше цитированномъ сочиненіи. Нижеприведенные новые опыты поставлены были въ лабораторіи Бреславскаго Университета въ зимнемъ семестрѣ 1906 г. въ бытность мою за-границей.

§ 5. Прѣжніе опыты. Еще въ 1890 году <sup>1)</sup> мною были поставлены нѣкоторые опыты по изученію реакціи между амміакомъ и цинковыми солями. Изъ наблюденныхъ тогда характерныхъ особенностей этой реакціи отмѣтимъ слѣдующія двѣ: 1) разведенный амміачный растворъ цинковой соли, который содержитъ ровно столько амміака, сколько необходимо его для растворенія первоначально выпавшаго осадка, *мутится* какъ при слабомъ нагрѣваніи (избѣгая при этомъ выдѣленія амміака), такъ равно и при прибавленіи нѣкоторыхъ электролитовъ, 2) такой растворъ при разбавленіи водою выдѣляетъ бѣлый аморфный осадокъ.

Уже изъ перваго результата можно усмотрѣть близость такого амміачнаго раствора къ свойствамъ псевдорастворовъ, свертывающихся при нагрѣваніи или при прибавленіи электролитовъ.

Подобное представленіе находитъ извѣстное подтвержденіе въ работахъ другихъ изслѣдователей. Такъ Герцъ <sup>2)</sup> отмѣчаетъ спо-

<sup>1)</sup> Извѣстія С.-Петербург. Акад. Наукъ 1, 95, январь 1901 г.

<sup>2)</sup> W. Herz. Z. anorg. Chem. 30, 280.

способность гидрата окиси цинка давать изомерныя модификаціи, далѣе Гантцшъ <sup>1)</sup> указываетъ, что гидратъ окиси цинка въ щелочномъ растворѣ, повидимому, образуетъ преимущественно псевдорастворъ, наконецъ Розебомъ (въ статьѣ Герца) <sup>2)</sup> тоже склоняется къ мысли, что въ подобнаго рода системахъ мы имѣемъ дѣло съ коллоидальными веществами. Изъ другихъ работъ отмѣтимъ еще изслѣдованіе Эйлера <sup>3)</sup>, согласно которому цинкъ способенъ къ образованію въ амміачномъ растворѣ комплексныхъ іоновъ большой сложности, какъ напр., ( $Zn. 4NH_3$ ).

На основаніи приведеннаго литературнаго матеріала и принимая во вниманіе изложенное въ предшествующемъ параграфѣ, такимъ образомъ слѣдующія простыя соображенія заставляли, именно на примѣрѣ реакціи между цинковыми солями и амміакомъ, искать опытнаго оправданія гипотезы непрерывной химической цѣпи.

Для возможности реализаціи перехода отъ обычнаго раствора кристаллоида къ псевдораствору, согласно этой гипотезѣ, должна быть наличность въ растворѣ молекулъ съ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, далѣе—должны быть на лицо условія образованія продуктовъ присоединенія сложнаго состава. Литературный матеріалъ показываетъ какъ разъ наличность указанныхъ двухъ условій,—вотъ почему и остановился на необходимости подробнаго изученія реакціи амміака на цинковыя соли, тѣмъ болѣе, что мною уже ранѣе были получены нѣкоторые данныя, намекающія на коллоидальныя свойства амміачныхъ растворовъ.

§ 6. Методъ изслѣдованія. Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Къ раствору цинковой соли, въ описываемыхъ опытахъ таковою служилъ хлористый цинкъ, прибавлялся амміачный растворъ. Въ мѣрные колбы въ 100 к. с., содержащія каждая по 10 куб. с. раствора  $ZnCl_2$  опредѣленной заранѣе концентраціи, вводилось 5, 10, 20, 30, 40, 50 и т. д. куб. с. амміачнаго раствора одного и того же, также заранѣе опредѣленнаго титра, а затѣмъ во всѣхъ колбахъ недостающій до 100 к. с. объемъ дополнялся водою. Такимъ образомъ произведены были четыре серіи опытовъ, характеризую-

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Z. anorg. Ch. 30. 302.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 22. 280.

<sup>3)</sup> v. Euler. Berl. Ber. 36, III, 3400.



щіяся слѣдующими четырьмя исходными концентраціями въ граммозэквивалентахъ на литръ:

№ серіи.	$\frac{Zn}{2}$ Cl	NH <sub>3</sub>
I	0,213	0,228
II	1,38	0,231
III	1,38	0,440
IV	1,88	1,07

Другими словами, если мы, напр. возьмемъ по 10 куб. с. первоначальныхъ растворовъ, то составъ исходной жидкости, принимая вышеуказанное разведеніе, будетъ для объема въ 100 к. с. слѣдующій:

№ серіи.	$\frac{Zn}{2}$ Cl	NH <sub>3</sub>
I	0,00213	0,00228
II	0,0138	0,00231
III	0,0138	0,0044
IV	0,0138	0,0107 и т. д.

Составъ этотъ приведенъ для всѣхъ опытовъ подъ рубрикой: «составъ исходной смѣси» въ слѣдующихъ далѣе таблицахъ, а именно: I серія опытовъ въ таблицѣ 1, II серія—въ таблицѣ 2, III серія—таблица 4 и IV серія—въ таблицѣ 6.

Приготовленныя указаннымъ способомъ исходныя смѣси оставались на 1—2 дня при обыкновенной температурѣ, при чемъ время отъ времени взбалтывались; анализу подвергались всѣ порціи приблизительно одновременно, принимая во вниманіе то соображеніе, что если мы ожидаемъ здѣсь встрѣтить выдѣленіе коллоидовъ, то на составъ ихъ не исключено и вліяніе времени.

Анализъ состава смѣси производился обычными методами: количество амміака опредѣлялось титрованіемъ азотной кислотой 0,1 или 0,01 норм., смотря по концентраціи амміака въ изслѣдуемомъ растворѣ; индикаторомъ въ первой серіи опытовъ служилъ лакмусъ, во II, III и IV серіи — паранитрофеноль, содержаніе хлора въ растворѣ опредѣлялось также титрованіемъ, причемъ предварительно амміакъ-содержащій растворъ количественно усреднялся кислотой, титрованіе производилось при помощи 0,0376 или 0,0295 нормальнаго раствора азотносеребряной соли, индикаторомъ служилъ обычный въ этомъ случаѣ растворъ K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Извѣстную трудность представляло опредѣленіе въ растворѣ содержанія цинка; при первой серіи опытовъ была сдѣлана попытка опредѣленія цинка путемъ

титрованія растворомъ  $\text{NaHS}$  употребляя, согласно извѣстному предложенію Шаффнера, кобальтовую бумажку, какъ индикаторъ (капля титруемаго раствора вносится на пропускную бумажку, на которой заранѣе имѣется капля кобальтоваго раствора, — на мѣстѣ соприкосновенія расплывающихся на бумагѣ обѣихъ капель, въ случаѣ конца реакціи, появляется черный значекъ). Благодаря уже однимъ чисто техническимъ неудобствамъ этого метода получаются весьма неточные результаты и потому методъ этотъ былъ оставленъ. При опытахъ серій II, III и IV непосредственно опредѣлялось количество окиси цинка въ осадкѣ, для чего отдѣленный отъ жидкости осадокъ взвѣшивался въ видѣ окиси цинка.

Такимъ образомъ приведенныя въ таблицѣ 1 данныя для количества цинка (рубрика  $\frac{\text{Zn}}{2}$  — растворъ) въ растворѣ получены по методу Шаффнера, а въ таблицахъ 2, 4 и 6 количество цинка въ растворѣ опредѣлено по разности взятаго первоначально количества цинка и такого количества въ осадкѣ. Затѣмъ, количество аммонія, находящагося въ растворѣ и обозначеннаго въ таблицахъ подъ рубрикою  $\text{NH}_4$ , вычислялось на основаніи того соображенія, что хлоръ, содержащійся въ растворѣ, былъ связанъ съ аммоніемъ и цинкомъ, то есть сумма  $\frac{\text{Zn}}{2} + \text{NH}_4$  равна молекулярному количеству хлора. Вторая метода опредѣленія цинка, если и надежнѣе, чѣмъ метода Шаффнера, то все же не можетъ претендовать на особую точность, которую едва-ли можно таксировать выше 1%.

§ 7. Аналитическое разсмотрѣніе результатовъ. Опыты I серіи. Въ виду сказаннаго выше о малой надежности метода опредѣленія цинка, примѣняемаго въ первой серіи опытовъ, данныя, полученныя здѣсь, мы разсматривали какъ первоначальныя, ориентировочныя и удерживали за ними скорѣе качественное, чѣмъ количественное значеніе. Тѣмъ не менѣе общіе результаты и здѣсь выступаютъ съ полною опредѣленностью.

Какъ извѣстно, при постепенномъ прибавленіи все возрастающаго количества амміака къ раствору цинковой соли, количество выпадающаго осадка вначалѣ растеть, доходить до нѣкотораго максимума съ тѣмъ, чтобы при дальнѣйшемъ прибавленіи амміака — уменьшаться и наконецъ при достаточномъ количествѣ амміака — и совсѣмъ исчезнуть.

Соотвѣтственно сказанному уже необходимо различать при разсмотрѣніи слѣдующія двѣ области равновѣсій: 1) область уве-

личивающагося осадка и 2) область убывающаго осадка.

Согласно даннымъ I серии опытовъ, сопоставленныхъ въ таблицѣ (с тр. 838), количество амміака въ 100 к. с. раствора измѣняется отъ 0,00114 до 0,0116 гр.-эквивалента, въ то время количество цинка во всѣхъ опытахъ было одно и то же, а именно: 0,00213 гр.-эквивалента. Общие результаты данной серии опытовъ суть слѣдующіе:

а) Область увеличивающагося оклада, какъ видно изъ VII столбца (Zn — осадокъ) по сравненію его со столбцомъ I (Zn — исходной смѣси) и со столбцомъ II ( $\text{NH}_3$  — исходной жидкости) имѣетъ мѣсто въ опытахъ 1, 2 и 3, когда отношеніе  $\text{NH}_3 : \frac{1}{2} \text{Zn}$  колеблется въ предѣлахъ отъ половины до двухъ эквивалентовъ  $\text{NH}_3$  на 1 граммэквивалентъ цинка; б) затѣмъ начинается область убывающаго осадка, причемъ слѣды послѣдняго ясно замѣтны даже почти при 8-ми кратномъ содержаніи амміака, по сравненію съ содержаніемъ цинка въ исходной смѣси; в) Переходъ отъ области увеличивающихся къ области убывающихъ осадковъ не можетъ быть заданъ съ полной опредѣленностью, въ виду малой точности этихъ предварительныхъ опытовъ; можно указать лишь его крайніе предѣлы отношеній  $\text{NH}_3 : \frac{1}{2} \text{Zn} = 1 : 1$  и  $\text{NH}_3 : \frac{1}{2} \text{Zn} = 2 : 1$ .

§ 8. Опыты II серии. Данные, полученныя при второй серии опытовъ, сопоставлены въ таблицѣ 2 (стр. 838). Здѣсь концентрація вводимого въ реакцію амміака измѣняется въ 100 куб. с. смѣси отъ 0,00231 до 0,02079 эквивал., въ то время, какъ общее содержаніе цинка при всѣхъ опытахъ 0,0138 гр. эквивалента. Эти опыты имѣли цѣлью прежде всего охарактеризовать область увеличивающихся осадковъ.

Общіе результаты тѣ-же, что и выводимые изъ предшествующей серии опытовъ, т. е. имѣются здѣсь двѣ области, характерно отличающіяся между собою. Нужно замѣтить однако, что при этой серии опытовъ, когда абсолютная концентрація какъ амміака, такъ и цинка больше, пограничная область, гдѣ количество осадка достигаетъ максимума, выражена болѣе опредѣленно; здѣсь отношеніе концентрацій цинка и амміака исходной смѣси приблизительно равно  $\text{NH}_3 : \frac{1}{2} \text{Zn} = 1,5 : 1$ , что касается момента исчезновенія осадка, то при отношеніи  $\text{NH}_3 : \frac{1}{2} \text{Zn} = 1,5 : 1$  оня все еще присутствуетъ въ довольно значительномъ количествѣ.

Кромѣ вышеприведенныхъ результатовъ общаго характера, II серия опытовъ приводитъ къ слѣдующимъ результатамъ:



а) При переходѣ отъ области увеличивающихся къ области убывающихъ осадковъ, содержаніе амміака въ равновѣсной жидкости (таблица 2, рубрика—«равновѣсіе», столбецъ  $\text{NH}_3$ ) претерпѣваетъ рѣзкое измѣненіе: если съ постепеннымъ увеличеніемъ концентраціи амміака, вводимаго въ реакцію, количество амміака въ равновѣснѣ съ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, увеличивается медленно до того момента пока не выпало наибольшее количество осадка (№№ опытовъ 1—5), то послѣ того, какъ количество осадка начало убывать (№№ 6—9), количество амміака въ равновѣсной жидкости растетъ крайне быстро; напр. когда въ исходной жидкости отъ № 5 къ № 6 концентрація амміака измѣнилась менѣе, чѣмъ на 50%, то въ равновѣсной жидкости она увеличилась вдесятеро. Подобный скачекъ — указываетъ Герцъ въ своемъ изслѣдованіи «о равновѣсіяхъ при распредѣленіи кислоты между амміакомъ и гидратомъ окиси цинка<sup>1)</sup>».

б) Содержаніе хлора въ равновѣсной жидкости въ области увеличивающихся осадковъ убываетъ по мѣрѣ увеличенія осадка, а затѣмъ количество его начинаетъ въ растворѣ увеличиваться. Если теперь, зная количество хлора, первоначально введеннаго въ растворъ, и количество хлора въ равновѣсной жидкости, вычислить по разности то его количество, которое находится въ осадкѣ, что и сдѣлано въ таблицѣ № 3, и сравнить съ количествомъ осадка, то легко убѣдиться, что количество поглощеннаго хлора мѣняется съ количествомъ осадка для обѣихъ указанныхъ областей неодинаково.

с) Та же таблица 3 (стр. 839) показываетъ, что количество амміака, поглощеннаго твердымъ тѣломъ, въ области увеличивающихся осадковъ втрое — вчетверо менѣе количества его, поглощеннаго почти тѣмъ же количествомъ осадка въ области убывающихъ осадковъ. (Сравн. опытовъ № 4 и № 9).

§ 9. Опыты III серіи. Третья серія опытовъ имѣла цѣлью съ одной стороны еще точнѣе установить характеръ равновѣсій въ области увеличивающихся осадковъ, а съ другой, по возможности, расширить область убывающаго осадка. Чтобы достигнуть послѣдняго, при той же концентраціи цинка въ исходной жидкости количество амміака измѣнялось въ размѣрахъ опыта въ 100 куб. сант. уже отъ 0,0022 до 0,0352 граммэквивалента въ литрѣ и не смотря на то, что при № 9 (см. таблицу 4, стр. 839) этой серіи опытовъ эквивалентное, количество амміака въ 2,5 раза превосходило количество цинка, тѣмъ не менѣе мы имѣемъ еще довольно значительное количество неисчезнушаго гидрата окиси цинка.

<sup>1)</sup> Herz. Z. anorg. Chem. 22, 223.

Болѣ широкое развитіе обѣихъ изучаемыхъ областей позволяетъ болѣе точно опредѣлить характеръ взаимоотношеній реагирующихъ родовъ молекулъ въ равновѣсной жидкости. Попрежнему мы имѣли здѣсь переходъ отъ области увеличивающагося къ области убывающаго осадка примѣрно при отношеніи концентраціи  $\frac{1}{2} \text{Zn} : \text{NH}_3 = 1 : 1$  (опытъ № 4, таблицы 4) въ исходной смѣси; по прежнему, при переходѣ въ область убывающихъ осадковъ, концентрація амміака въ равновѣсной жидкости претерпѣваетъ рѣзкое измѣненіе (№№ 4 и 5, таблицы 4); по-прежнему, вовлеченное въ осадокъ количество амміака въ первой области значительно менѣе количества амміака, вовлеченнаго въ осадокъ во второй области при одномъ и томъ же примѣрномъ количествѣ осадка (сравн. напр. № 1 и № 9 таблицы 5), попрежнему количество хлора, особенно въ области увеличивающагося осадка, измѣняется примѣрно пропорціонально количеству осадка (та же таблица, стр. 840).

Было бы довольно неосторожно дѣлать заключеніе о составѣ тѣла, лежащаго на днѣ, непосредственно по даннымъ для количества амміака и хлора, вовлеченнаго въ осадокъ, и именно потому, что числа эти получены по разности между двумя величинами и, кромѣ того, по абсолютной своей величинѣ они не такъ сильно отличаются, особенно для хлора, при переходѣ отъ одного опыта къ другому. Тѣмъ не менѣе, нельзя не указать, что уже изъ этихъ данныхъ (см. таблица 5, какъ равно и таблица 3) мы съ полнымъ правомъ имѣемъ заключить, что характеръ поглощенія амміака и хлора различенъ для обѣихъ разсматриваемыхъ областей и что отношеніе количества поглощеннаго хлора къ количеству цинка примѣрно равно  $\text{Cl} : \frac{1}{2} \text{Zn} = 1 : 4$ ; по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ опытовъ въ области увеличивающагося осадка это отношеніе вполне точно (см. таблицу 5).

§ 10. Опыты IV серіи. При четвертой серіи опытовъ имѣлось въ виду имѣть такія концентраціи растворовъ, при которыхъ осадокъ исчезалъ бы при избыткѣ реактива. Съ этой цѣлью амміачный растворъ въ исходной смѣси взятъ былъ съ содержаніемъ отъ 0,0535 до 0,0963 граммэквивалента въ 100 куб. с. при содержаніи цинка 0,00138 граммэквивалента. При такомъ подборѣ концентрацій осадокъ почти исчезалъ при относительномъ количествѣ четырехъ эквивалентовъ амміака на одинъ эквивалентъ цинка.

Основные результаты опытовъ были тѣ же, какъ и при выше описанныхъ серіяхъ. Также наибольшее количество осадка получалось при примѣрномъ отношеніи въ исходной смѣси  $\frac{1}{2} \text{Zn} : \text{NH}_3 =$

$= 1 : 1$ ; точно также при переходѣ изъ области убывающаго въ область возрастающаго осадка наблюдается рѣзкое измѣненіе въ концентраціи амміака въ равновѣсной жидкости (сравненіе опытовъ 2 и 3-го въ таблицѣ 6, стр. 840, столбецъ  $\text{NH}_3$ ), точно также количество хлора измѣнялось соотвѣтственно количеству осадка.

Тотъ фактъ, что въ первой серіи опытовъ, когда мы имѣли, по сравненію съ четвертой серіей, болѣе разведенные растворы, полное раствореніе наступало при большемъ относительномъ содержаніи амміака, уже указываетъ на возможность гидролиза. Такимъ образомъ въ растворахъ, въ которыхъ видимые слѣды осадка исчезли, прибавленіе воды должно вызывать вновь выпаденіе осадка. И дѣйствительно, въ четвертой серіи опытовъ, если мы (опытъ № 7, таблица 6) къ вполне прозрачному раствору, содержащему на 0,0138 гр. эквивал. амміака 0,0542 граммэквивал. цинка прибавимъ воды, то при прибавленіи около 600 к. с. ея наблюдается уже помутнѣніе раствора. Если же развести водою смѣсь до 1000 куб. с., и оставить ее спокойно стоять день — два, то можно наблюдать выдѣленіе изъ жидкости осадка въ достаточномъ для анализа количествѣ. Интересно замѣтить, что пока растворъ еще не началъ выдѣлять осадка, на каковое начало всегда требуется нѣкоторый промежутокъ времени, то повидимому однородная смѣсь окрашивается нѣсколько въ голубоватый оттѣнокъ.

Такимъ образомъ вліяніе массы растворителя сказывается въ данномъ случаѣ въ выдѣленіи изъ раствора осадка, — и если мы до настоящаго времени имѣли только двѣ области: увеличивающагося и убывающаго осадка, то теперь, при разведеніи прозрачнаго раствора, мы вступаемъ въ новую область — область снова возвращающагося осадка.

Область возвращающихся осадковъ содержитъ весьма своеобразно; прежде всего, при одномъ и томъ же объемѣ раствора, но при постепенномъ увеличеніи количества вводимаго амміака, количество осадка убываетъ, — такимъ образомъ область эта сближается съ областью убывающихъ осадковъ. Съ другой стороны, однако, наблюдается и рѣзкое отличіе этихъ двухъ областей — въ то время какъ въ области убывающихъ осадковъ количество поглощаемаго хлора измѣнялось почти пропорціонально массѣ осадка, здѣсь осадокъ уже не содержитъ хлора сколько нибудь въ замѣтномъ количествѣ. Данныя таблицы 6, №№ опытовъ 7, 8 и 9 показываютъ далѣе, что осадокъ съ введеніемъ увеличивающихся количествъ амміака убываетъ крайне медленно (сравнен. столбцовъ II



и VI), а данныя таблицы 7 приводятъ ко второму выводу (опыты № 7, 8 и 9), т. е. что количество поглощеннаго осадкомъ хлора весьма мало.

§ 11. Переходъ между характерными областями равновѣсій. Выше-приведенныя четыре серіи опытовъ позволили намъ выдѣлить три области химическихъ равновѣсій: область возрастающаго, область убывающаго и область вновь появляющагося или возвращающагося осадка. Въ каждой изъ этихъ областей переходъ отъ одного состоянія системы къ другому, смежному, совершается путемъ малыхъ измѣненій концентраціи вводимаго амміака, при наличности постоянной концентраціи цинка: въ каждой изъ областей какъ количества веществъ въ осадкѣ, такъ и концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ измѣняются постепенно.

Иной характеръ имѣетъ переходъ отъ одной области въ другую—здѣсь при маломъ измѣненіи переменннй, т. е. количества амміака въ исходной жидкости, происходитъ рѣзкое измѣненіе картины равновѣсія,—такъ, напримѣръ, при переходѣ изъ области увеличивающагося въ область убывающаго осадка наблюдается рѣзкое измѣненіе концентраціи амміака въ равновѣсной жидкости, а при переходѣ изъ области убывающаго въ область возвращающагося осадка рѣзко измѣняется количество хлора, вовлекаемаго тѣломъ, лежащимъ на днѣ.

Выше мы видѣли, что согласно гипотезѣ нашей о непрерывной химической цѣпи изучаемый примѣръ долженъ былъ служить для того, чтобы показать характеръ перехода отъ кристаллическихъ къ коллоидальнымъ тѣламъ. Доказательствомъ такового перехода служатъ слѣдующія два факта, имѣющіе мѣсто въ пограничныхъ областяхъ: а) въ области перехода отъ возрастающихъ къ убывающимъ осадкамъ и б) въ области перехода отъ убывающихъ къ возвращающимся осадкамъ.

Второй фактъ, заключающійся въ томъ, что въ тотъ моментъ, когда исчезаетъ осадокъ при постепенномъ прибавленіи амміака, мы имѣемъ дѣло съ псевдорастворомъ, былъ указанъ уже нами въ § 5, какъ добытый еще при прежнихъ моихъ изслѣдованіяхъ въ этой области. Здѣсь же слѣдуетъ остановиться на первомъ фактѣ—именно на явленіи, которому можно придать наименованіе полного свертыванія.

§ 12. Полное свертываніе псевдораствора. Явленіе полного свертыванія извѣстно было мнѣ прежде, — въ первый разъ я наблюдалъ его совершенно случайно и затѣмъ мнѣ никакъ не удавалось

его воспроизвести. Происходило это во первыхъ отъ того, что первоначально, не имѣя еще установленной отправной точки зрѣнія, я не зналъ, въ области какихъ именно концентрацій возможно это явленіе наблюдать, а во вторыхъ и потому, что по самому своему существу, какъ увидимъ ниже, полное свертываніе имѣетъ мѣсто непродолжительное время.

Явленіе полного свертыванія наблюдается въ пограничной области перехода отъ возрастающихъ къ убывающимъ осадкамъ, т. е. въ тотъ моментъ, когда имѣется наибольшее количество осадка. Нижеслѣдующій рядъ опытовъ характеризуетъ условія полного свертыванія.

Было взято 12 пробирокъ и въ каждую внесено по 10 куб. сант. хлористаго цинка, содержащаго въ литрѣ 1,38 гр.-эквивал. Затѣмъ къ раствору прилиты постепенно увеличивающіяся, отъ одной пробирки къ другой, количества амміака: отъ 0,5 куб. сант. до 10 куб. сант. амміачнаго раствора 1,07 нормальнаго и наконецъ, объемъ жидкости въ каждой трубкѣ дополненъ былъ водою до 20 куб. сант. Такимъ образомъ пробирки содержали на 10 куб. сант. раствора  $ZnCl_2$ :

№№ пробирки . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
амміачн. раствора въ куб. с.	0,5	1	2	3	4	5	6	1,5	7	8	9	10
воды въ куб. с. . . . .	9,5	9	8	7	6	5	4	3,5	3	2	1	0

При встряхиваніи трубокъ наблюдается полное затвердѣваніе всей массы уже при опытѣ № 4; болѣе продолжительное время масса остается свернувшейся при № 6. Затвердѣваніе настолько полно, что при опрокидываніи пробирки свернувшаяся масса изъ нея не выливается.

Особенно эффектенъ опытъ затвердѣванія бываетъ въ томъ случаѣ, если его производить въ колбѣ. При надлежащихъ концентраціяхъ амміака и раствора цинковой соли свертываніе начинается даже безъ взбалтыванія и дно колбы покрывается прозрачною желатинозною массой. Если колбу опрокинуть, то можно наблюдать продолжительность времени, въ теченіе котораго совершается обратное превращеніе желатинозной массы въ жидкость и твердую массу,—съ ходомъ превращенія образующаяся жидкая масса постепенно выливается изъ сосуда.

Что касается относительныхъ концентрацій амміака и хлористой соли цинка, то слѣдуетъ еще разъ отмѣтить, что полное свертываніе происходитъ въ тотъ моментъ, когда достигнута максимумъ количества осадка, а этотъ послѣдній достигается тѣмъ быстрѣе,

чѣмъ концентрированнѣе растворы: если напр. концентрація амміака и цинковой соли отвѣчаетъ около 0,138 граммэквивал. въ литрѣ, то наибольшее количество осадка получается при частичныхъ отношеніяхъ реагирующихъ родовъ молекулъ; если же взять болѣе разведенный растворъ, то для полученія максимума осадка (а значитъ и свертыванія) потребуется большее относительное количество амміака (сравни данныя таблицы 1), въ случаѣ же болѣе крѣпкихъ растворовъ свертываніе наступитъ раньше (сравни выше приведенныя данныя опытовъ въ пробиркахъ).

По вопросу о полномъ свертываніи слѣдуетъ добавить еще одинъ весьма важный фактъ: явленіе это имѣетъ мѣсто не только въ случаѣ хлористой соли цинка, но также и для другихъ его солей. Опыты, поставленные пока только съ сѣрноцинковой и азотноцинковой солями, имѣвшимися подъ рукою, дали въ этомъ отношеніи положительный результатъ.

§ 13. Приложение закона дѣйствія массъ. Вышеприведенное непосредственное аналитическое разсмотрѣніе полученныхъ данныхъ показало, что мы имѣемъ здѣсь дѣло со своеобразнымъ переходомъ отъ области возрастающаго къ области убывающаго осадка и затѣмъ отъ послѣдней области къ области возвращающихся осадковъ. Но что дѣйствительно въ области возрастающихъ осадковъ мы имѣемъ обычный насыщенный растворъ, а въ области убывающихъ осадковъ—псевдорастворъ, убѣждаетъ насъ приложение закона дѣйствія массъ.

Интересно замѣтить, что вопросъ о приложеніи закона дѣйствія массъ къ этому случаю уже трактовался въ литературѣ.

Прив.-доц. Бреславск. У—та Герцъ нѣсколько лѣтъ тому назадъ<sup>1)</sup>, изъ опредѣленій количества амміака въ равновѣсной жидкости и зная составъ исходной смѣси, вычислялъ количества аммонія и цинка въ равновѣсной жидкости и, пользуясь полученными величинами, пробовалъ, имѣетъ ли здѣсь мѣсто приложеніе закона дѣйствія массъ. Въ виду однако неимѣнія непосредственныхъ аналитическихъ данныхъ, характеризующихъ распредѣленіе амміака и хлора между жидкостью и осадкомъ, нельзя опредѣлить картину равновѣсія.

Какъ и при предыдущихъ нашихъ разсужденіяхъ будемъ оставаться исключительно на опытной почвѣ и не станемъ дѣлать какихъ-либо предвзятыхъ положеній. Поэтому, обращаясь къ испытанію приложимости закона дѣйствія массъ, мы должны прослѣдить всѣ возможные случаи равновѣсій реагирующихъ родовъ молекулъ.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 22, 223.



Оставаясь на такой почвѣ мы прежде всего должны принять во вниманіе, что при реакціи цинковой соли съ амміачнымъ растворомъ можетъ имѣть мѣсто образованіе гидрата окиси цинка, какъ это обыкновенно трактуется въ учебникахъ; въ этомъ случаѣ принимая за тѣло, лежащее на днѣ,  $Zn(OH)_2$ , имѣемъ, на основаніи закона дѣйствія массъ, слѣдующее соотношеніе реагирующихъ родовъ молекулъ (концентраціи обозначаются обычно, т. е. названіемъ родовъ молекулъ, заключеннымъ въ большія скобки):

$K'_1 [Zn(OH)_2] = [Zn^{..}] [OH']_2$ , откуда постоянная равновѣсія  $K_1 = [Zn^{..}] [OH']_2$ .

Нельзя исключить однако и то предположеніе, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, можетъ быть хлорокись цинка простѣйшаго состава  $Zn(OH)Cl$ . Для этого случая уравненіе изотермы равновѣсія приметъ видъ:

$$K'_2 [Zn(OH)(Cl)] = [Zn^{..}] [OH'] [Cl']$$

откуда слѣдуетъ значеніе постоянной равновѣсія

$$K_2 = [Zn^{..}] [OH'] [Cl'].$$

Наконецъ, возможно допустить, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, будетъ вещество, составленное изъ гидрата окиси и хлорокиси цинка, т. е. основная соль состава  $Zn(OH)_2Zn(OH)(Cl)$ . Въ этомъ послѣднемъ случаѣ уравненіе постоянной равновѣсія опредѣлится по величинамъ вышеопредѣленныхъ постоянныхъ  $K_1$  и  $K_2$ , которыя одновременно будутъ сохранять свою постоянную, независимую отъ концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ

$$\begin{aligned} K_1 &= [Zn^{..}] [OH']_2 \text{ и} \\ K_2 &= [Zn^{..}] [OH'] [Cl'] \end{aligned}$$

Выраженіе для постоянной, характеризующей этотъ родъ равновѣсія, получимъ дѣленіемъ этихъ двухъ уравненій:

$$\frac{K_1}{K_2} = K_3 = \frac{[OH']}{[Cl']}$$

Такимъ образомъ, если не дѣлать никакихъ апріорныхъ предположеній о природѣ осадка, то слѣдуетъ испытать всѣ выведенныя величины  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  на ихъ постоянство при различныхъ концентраціяхъ. При такого рода испытаніи слѣдуетъ принять въ расчетъ, что концентрація  $OH$ -іоновъ опредѣлится изъ уравненія изотермы равновѣсія амміака въ водныхъ растворахъ,

$$[NH_4] [OH'] = k NH_3, \text{ гдѣ } k \text{ — постоянная величина,}$$

откуда слѣдуетъ, что концентрація  $[\text{OH}']$ -іоновъ можетъ быть замѣнена отношеніемъ  $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4.]}$ .

Далѣе, такъ какъ дѣло идетъ здѣсь лишь объ испытаніи постоянства значеній  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ , а не объ опредѣленіи абсолютныхъ ихъ величинъ, то мы можемъ пренебречь и поправками на степень электролитической диссоціаціи при вычисленіи концентраціи іоновъ изъ концентраціи соли, другими словами, величины концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ берутся непосредственно изъ ниже приводимыхъ таблицъ.

Таблица 1.

Составъ исходной смѣси.			Р а в н о в ѣ с і е.				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
№	$\frac{\text{Zn}}{2}$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	Cl	$\frac{\text{Zn}}{2}$	$\text{NH}_4$ (вычисл.) $\left[ \text{Cl} - \frac{\text{Zn}}{2} \right]$	$\text{Zn}$ (количество осадка) исходн.) — $\frac{\text{Zn}}{2}$ (равновѣс.)
1	0,002 13	0,001 14	—	0,002 05	0,001 43	0,000 62	0,000 70
2	0,002 13	0,002 28	0,002 10	0,002 00	0,000 36	0,001 64	0,001 77
3	0,002 13	0,004 56	0,002 60	0,002 18	0,000 33	0,001 85	0,001 80
4	0,002 13	0,006 87	0,004 90	—	0,000 47	—	0,001 66
5	0,002 13	0,009 16	0,007 40	—	0,000 71	—	0,001 42
	0,002 13	0,001 4	0,010 0	—	0,001 22	—	0,009 0
	0,002 13	0,008 7	0,012 9	—	0,001 79	—	0,003 4
	0,002 13	0,001 60	0,015 7	—	0,001 15	—	—

Таблица 2.

Составъ исходной смѣси.			Р а в н о в ѣ с і е.				
	I	II	III	IV	V	VI	VII
№	$\frac{\text{Zn}}{2} \text{Cl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	Cl	$\frac{\text{Zn}}{2}$ (вычисл.: исход. — $\frac{\text{Zn}}{2}$ осад.)	$\frac{\text{Zn}}{2}$ (осадокт.).	$\text{NH}_4$ (вычисл.: $\text{Cl} - \frac{\text{Zn}}{2}$ )
1	0,0138	0,002 31	—	0,0137	0,011 07	0,002 73	0,0026
2	0,0138	0,004 62	0,000 10	0,0128	0,008 38	0,005 42	0,0044
3	0,0138	0,006 93	0,000 13	0,0123	0,006 10	0,007 70	0,0062
4	0,0138	0,009 24	0,000 21	0,0122	0,003 98	0,009 82	0,0082
5	0,0138	0,011 55	0,000 20	0,0122	0,001 30	0,012 5	0,0009
6	0,0138	0,013 86	0,001 00	0,0113	0,001 40	0,012 4	0,0099
7	0,0138	0,016 17	0,003 20	0,0115	0,002 10	0,011 7	0,0094
8	0,0138	0,018 48	0,006 45	0,0114	0,002 6	0,011 2	0,0088
9	0,0138	0,020 79	0,009 75	0,0117	0,003 2	0,010 3	0,0089

Т а б л и ц а 3.

Упомянутое колич. осадка съ колич. поглощенн. $\text{NH}_3$ и $\text{Cl}$			Постоянные равновѣсія по даннымъ таблицы 2.		
I	II	III	IV	V	VI
$\frac{\text{Zn}}{2}$ (осадокъ).	$\text{NH}_3$	$\text{Cl}$	$[\text{Zn}^{..}] [\text{OH}'] [\text{Cl}'] =$ $\text{Zn}^{..} \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4.]^2}$	$[\text{Zn}^{..}] [\text{OH}'] [\text{Cl}'] =$ $[\text{Zn}^{..}] \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4.]} [\text{Cl}']$	$[\text{OH}'] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4.] [\text{Cl}']}$
0,005 42	0,000 12	0,0010	0 <sub>8</sub> ,43	0 <sub>6</sub> ,244	1,8
0,007 70	0,000 60	0,0015	0 <sub>5</sub> ,33	0 <sub>6</sub> ,157	1,7
0,009 82	0,000 83	0,0016	0 <sub>6</sub> ,25	0 <sub>6</sub> ,124	2,0
1,012 5	0,004 5	0,0016	0 <sub>7</sub> ,43	0 <sub>7</sub> ,291	1,4
0,012 4	0,002 9	0,0025	0 <sub>5</sub> ,165	0 <sub>6</sub> ,160	9,0
0,011 7	0,003 5	0,0023	0 <sub>4</sub> ,239	0 <sub>6</sub> ,232	19
0,011 2	0,003 2	0,0024	0 <sub>4</sub> ,14	0 <sub>5</sub> ,217	64
0,010 3	0,002 4	0,0021	0 <sub>3</sub> ,384	0 <sub>5</sub> ,410	93

Т а б л и ц а 4.

Составъ исходной смѣси.		Р а в н о в ѣ с і е.				
I	II	III	IV	V	VI	VII
$\frac{\text{Zn}}{2} \text{ Cl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{Cl}$	$\frac{\text{Zn}}{2} \left( \begin{array}{l} \text{вычисл.: } \frac{n}{2} \\ \text{исход. — } \frac{n}{2} \text{ осадокъ} \end{array} \right)$	$\frac{\text{Zn}}{2}$ (осадокъ)	$\text{NH}_4 \left( \begin{array}{l} \text{вычисл.:} \\ \text{Cl — } \frac{\text{Zn}}{2} \end{array} \right)$
0,0138	0,002 20	0,000 05	0,0132	0,011 45	0,002 35	0,001 75
0,0138	0,004 40	0,000 07	0,0127	0,009 08	0,004 72	0,003 62
0,0138	0,008 80	0,000 115	0,0115	0,003 5	0,009 3	0,008 0
0,0138	0,013 2	0,000 775	0,0114	0,001 9	0,011 9	0,009 5
0,0138	0,017 6	0,005 3	0,0114	0,002 7	0,011 1	0,009 4
0,0138	0,022 0	0,011 25	0,0117	0,003 93	0,009 87	0,907 77
0,0138	0,026 4	0,017 4	0,0118	0,005 86	0,007 04	0,006 04
0,0138	0,030 8	0,023 5	0,0123	0,007 43	0,006 37	0,004 87
0,0138	0,035 2	0,029 4	0,0138	0,010 2	0,002 58	0,003 6

Результаты вычисленія указанныхъ трехъ величинъ  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  даны въ таблицахъ 3, 5 и 7, при чемъ данными для вычисленій послужили соответственно предшествующія таблицы 2, 4 и 6, гдѣ приведены согласно анализамъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ равновѣсныхъ жидкостяхъ.



ТАБЛИЦА 5

Сопоставленіе количества осадка съ количествами поглощенныхъ $\text{NH}_3$ и $\text{Cl}$ по таблицѣ 4.				Постоянныя равновѣсія по даннымъ таблицы 4.		
	I	II	III	IV	V	VI
№	$\frac{\text{Zn}}{2}$ (осадокъ)	$\text{NH}_3$	$\text{Cl}$	$\frac{[\text{Zn}^{..}][\text{OH}']_2}{[\text{Zn}^{..}] \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]_2}} =$	$\frac{[\text{Zn}^{..}][\text{OH}'][\text{Cl}']}{[\text{Zn}^{..}] \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]_2} \text{Cl}'} =$	$\frac{[\text{OH}']}{[\text{Cl}']} = \frac{[\text{NH}_4][\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]}$
1	0,002 35	0,000 40	0,0006	0 <sub>6</sub> ,93	0 <sub>6</sub> ,43	2,1
2	0,004 72	0,000 71	0,0011	0 <sub>6</sub> ,34	0 <sub>6</sub> ,22	1,5
3	0,009 3	0,000 69	0,0023	0 <sub>7</sub> ,72	0 <sub>7</sub> ,58	1,2
4	0,011 9	0,003 0	0,0024	0 <sub>9</sub> ,12	0 <sub>7</sub> ,17	7,1
5	0,011 1	0,003 9	0,0024	0 <sub>3</sub> ,10	0 <sub>5</sub> ,19	117
6	0,009 87	0,003 0	0,0021	0 <sub>2</sub> ,82	0 <sub>5</sub> ,66	123
7	0,007 94	0,003 0	0,0019	0 <sub>2</sub> ,48	0 <sub>4</sub> ,20	242
8	0,006 37	0,002 5	0,0015	0,17	0 <sub>4</sub> ,44	389
9	0,002 58	0,002 2	—	0,68	0 <sub>3</sub> ,11	597

ТАБЛИЦА 6.

Составъ исходной смѣси.		Равновѣсіе.					
	I.	II	III	IV	V	VI	VII
№	$\frac{\text{Zn}}{2} \text{Cl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{Cl}$	$\frac{\text{Zn}}{2} \left( \frac{\text{вычисл.}}{\text{исх.}} \cdot \frac{\text{Zn}}{2} \right)$	$\frac{\text{Zn}}{2} \text{ (осадокъ).}$	$\text{NH}_4 \left( \frac{\text{вычисл.}}{\text{Cl} - \frac{\text{Zn}}{2}} \right)$
	0,0138	0,005 35	0,000 05	0,0125	0,008 17	0,005 63	0,004 33
	0,0138	0,010 7	0,000 08	0,0121	0,002 5	0,011 3	0,009 6
	0,0138	0,021 4	0,010 4	0,0117	0,003 9	0,009 9	0,007 8
	0,0138	0,032 1	0,025 65	0,0126	0,007 8	0,006 0	0,004 8
	0,0138	0,042 9	0,041 5	0,0132	0,012 0	0,001 8	0,001 2
	0,0138	0,053 5					

Почти нѣтъ осадка.

При дальнѣйшемъ разведеніи 100 куб. с. раствора до 1 литра жидкость сначала мутится а затѣмъ выделяется черезъ день-два хлопчатый осадокъ.

7	0,0138	0,054 2	0,052 5	0,0138	0,003 0	0,010 8	0,010 8
8	0,0138	0,085 6	0,074 8	0,0138	0,003 7	0,010 2	0,010 2
9	0,0138	0,096 3	0,086 0	0,0138	0,003 7	0,009 3	0,009 3

Т а б л и ц а 7.

Оставленіе количества осадка въ количествахъ поглощенныхъ $\text{NH}_3$ $\text{Cl}$ по даннымъ таблицы 6.			Постоянныя равновѣсія по даннымъ таблицы 6.		
I	II	III.	IV	V	VI
$\frac{n}{2}$ (осадокъ)	$\text{ZnH}_3$	$\text{Cl}$	$\frac{[\text{Zn}^{++}][\text{OH}']_2}{\text{Zn}^{++} \cdot \frac{[\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4]_2}} =$	$\frac{[\text{Zn}^{++}][\text{OH}'][\text{Cl}']}{\text{Zn} \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]} \text{Cl}} =$	$\frac{[\text{OH}']}{[\text{Cl}']} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4][\text{Cl}']}$
0,005 63	0,001 03	0,0013	0,11	0,12	0,9
0,011 3	0,001 0	0,0017	0,17	0,25	0,7
0,009 9	0,002 2	0,0021	0,69	0,61	114
0,006 0	0,001 6	0,0012	0,22	0,52	421
0,001 8	0,000 1	0,0006	14	0,55	2620
—	—	—	—	—	—
0,010 8	0,000 9	—	0,071	—	—
0,010 2	0,000 6	—	0,12	—	—
0,000 3	0,001 0	—	0,38	—	—

Въ каждой изъ указанныхъ таблицъ величины  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  приведены въ столбцахъ IV, V и VI, гдѣ также еще разъ указаны и формулы, по которымъ производилось вычисленіе.

Одинъ взглядъ на приведенныя величины для  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  уже показываетъ, что о постоянствѣ двухъ первыхъ изъ нихъ не можетъ быть и рѣчи — мѣняются не только цифры, но и самый порядокъ ихъ. Если можно признать постоянство, то только за величиной  $K_3$  (столб. VI) и притомъ лишь въ области возрастающихъ осадковъ.

Такой результатъ показываетъ, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ и находящимся въ обычныхъ условіяхъ равновѣсія съ равновѣсной жидкостью, можетъ быть признана въ области возрастающихъ осадковъ основная соль состава  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn} \cdot (\text{OH})(\text{Cl})$ , ибо вычисленная, исходя изъ подобнаго предположенія, величина, характеризующая изотерму равновѣсія, дѣйствительно оказывается постоянной.

На основаніи подобнаго результата необходимо придти къ заключенію, что въ области возрастающаго осадка мы имѣемъ дѣло съ обычнымъ случаемъ равновѣсія въ водныхъ растворахъ и слѣдовательно растворъ, находящійся въ равновѣсіи съ основной солью, обладаетъ свойствами насыщеннаго раствора кристаллическаго вещества. Этотъ выводъ подкрѣпляется и другими выше приведенными фактами. Прежде всего нельзя не замѣтить, что отношеніе количества вовлеченнаго въ осадокъ хлора въ области возрастающихъ

осадковъ къ количеству цинка равно  $\frac{1}{4}$  по расчету на эквивалентныя количества, что, по расчету на атомъ цинка, составитъ отношеніе, равное  $\frac{1}{2}$ , соответствующее какъ разъ составу основной соли  $Zn(OH)ClZn(OH)_2$ .

Самое свертываніе всей массы при переходѣ отъ области возрастающихъ къ области убывающихъ осадковъ рисуется теперь крайне просто. Въ моментъ перехода совершается образованіе псевдораствора, который, въ присутствіи кристаллической основной соли, какъ и всякій псевдорастворъ въ присутствіи кристаллоида, свертывается. Какъ только однако вся основная соль перешла въ коллоидъ, сей послѣдній седиментируется и явленіе полного свертыванія не имѣетъ болѣе мѣста.

Наконецъ—переходъ отъ кристаллоида къ коллоиду характеризуется, какъ мы видимъ, по отношенію къ закону дѣйствія массы тѣмъ, что этотъ послѣдній теряетъ свою примѣнимость въ присутствіи коллоидальныхъ веществъ, что мы имѣемъ въ области убывающихъ осадковъ, такъ равно и въ области возвращающагося осадка, гдѣ законъ дѣйствія массъ также теряетъ свою примѣнимость.

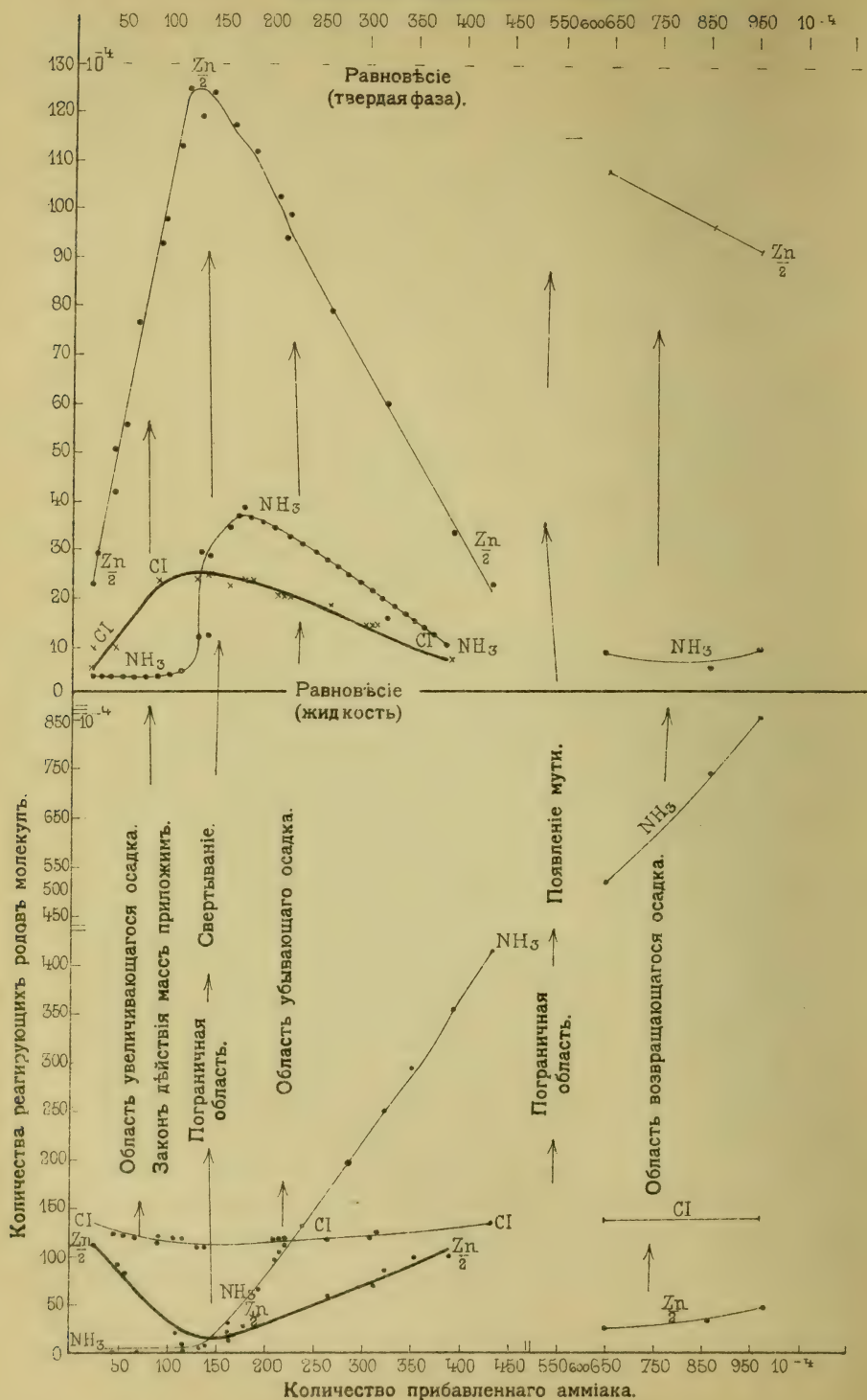
Требуется найти объясненія этого факта?

Если мы будемъ придерживаться вышеизложеннаго представленія о томъ, что въ области возрастающихъ осадковъ равновѣсная жидкость представляетъ насыщенный растворъ, а равновѣсныя жидкости остальныхъ двухъ областей — суть псевдорастворы, то объясненіе непримѣнимости закона дѣйствія массъ въ этихъ послѣднихъ случаяхъ является весьма простымъ и естественнымъ. Въ случаѣ псевдораствора концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ не находятся въ обычномъ статическомъ равновѣсіи — здѣсь тѣло, лежащее на днѣ—гидрогель, поглощаетъ по опредѣленнымъ законамъ и въ зависимости отъ времени реагирующія вещества, и тѣмъ самымъ нарушается постоянство величины, характеризующей изотерму равновѣсія. Подобный случай, когда законъ дѣйствія массъ будетъ терять свою примѣнимость, легко представить и для другихъ случаевъ равновѣсія въ неоднородной средѣ. Если бы, напримѣръ, въ газообразную смѣсь изъ сѣроводорода и амміака, образующихъ сѣрнистый аммоній, ввести кусочекъ древеснаго угля и въ присутствіи его опредѣлять концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ, то эти послѣднія концентраціи, бывъ измѣнены вліяніемъ поглощающаго тѣла, также не дали бы постоянства коэффиціента равновѣсія. Со-





Количество прибавленного амміака.



вершенно аналогичнымъ путемъ обстоитъ дѣло и съ концентраціями реагирующихъ молекулъ въ присутствіи гидрогеля.

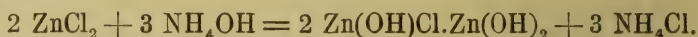
§ 14. Графическое представленіе результатовъ — интерпретація ихъ. Наглядное представленіе изложенныхъ выше результатовъ дается діаграммой таблицы XII. Здѣсь на оси абсциссъ отложены послѣдовательно увеличивающіяся количества амміака первоначальной смѣси на одно и то же количество хлористаго цинка, т. е. данныя столбца II таблицъ 2, 4 и 6. На оси ординатъ отложены количества реагирующихъ родовъ молекулъ и при томъ такъ, что верхняя половина діаграммы относится къ равновѣсію въ тѣлѣ, лежащемъ на двѣ, а нижняя—представляетъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ равновѣсной жидкости. Такимъ образомъ, при однѣхъ и тѣхъ же абсциссахъ, ординаты верхней половины даютъ количества цинка въ осадкѣ (столбцы I таблицъ 3, 5 и 7), амміака въ осадкѣ (столбцы II тѣхъ же таблицъ) и хлора въ осадкѣ (столбцы III тѣхъ же таблицъ), а ординаты нижней половины представляютъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ равновѣсной жидкости, т. е. суть ничто иное, какъ данныя для амміака, хлора и цинка—столбцовъ соотвѣтственно: III, IV и V таблицъ 2, 4 и 6.

Здѣсь нужно замѣтить, что данныя оси абсциссъ для области возвращающихся осадковъ, для уменьшенія размѣровъ чертежа, взяты въ вдвое меньшемъ масштабѣ, чѣмъ для двухъ остальныхъ областей, наконецъ, кривая для  $\text{NH}_3$  верхней части діаграммы начерчена приблизительно, въ наиболѣе вѣроятномъ смыслѣ, ибо количества амміака, поглощеннаго твердымъ тѣломъ, подвергаются весьма рѣзкимъ колебаніямъ при различныхъ опытахъ; въ виду послѣдняго соображенія линія для  $\text{NH}_3$  нанесена пунктиромъ.

Особенности всѣхъ случаевъ равновѣсія опредѣляются діаграммой весьма наглядно: а) въ области увеличивающагося осадка—съ увеличеніемъ количества прибавленнаго къ раствору амміака постепенное увеличеніе цинка въ осадкѣ (верхняя половина діаграммы:  $\frac{\text{Zn}}{2}$ ) соотвѣтственное уменьшеніе цинка въ равновѣсной жидкости (нижняя половина діаграммы —  $\frac{\text{Zn}}{2}$ ), увеличеніе вовлеченнаго въ твердую фазу хлора (верхняя половина—Cl), медленное уменьшеніе хлора въ равновѣсной жидкости (нижняя половина—Cl), медленное увеличеніе свободнаго амміака въ равновѣсной жидкости при одновременномъ увеличеніи количества амміака, вовлекаемаго твердой фазой (линія  $\text{NH}_3$  — въ верхней и нижней половинахъ діаграммы табл. XII).



Послѣднее обстоятельство указываетъ на быстрый ростъ содержанія хлористаго аммонія въ равновѣсной жидкости, что вполне понятно, ибо въ этой области реакція между амміакомъ и хлористымъ цинкомъ имѣетъ результатомъ выдѣленіе въ осадокъ хлорокиси цинка и образованіе въ растворѣ хлористаго аммонія согласно схемѣ



б) Въ области убывающаго осадка наблюдаемъ, съ постепеннымъ увеличеніемъ количества вводимаго амміака, быстрое паденіе количества цинка въ осадкѣ (верхняя половина діаграммы; линія  $\frac{\text{Zn}}{2}$ ) при опять таки болѣе медленномъ увеличеніи количества цинка въ растворѣ (нижняя половина —  $\frac{\text{Zn}}{2}$ ), еще болѣе медленный ростъ концентрации хлора въ растворѣ (нижняя половина—Cl) при болѣе быстромъ измѣненіи его количества, поглощеннаго осадкомъ. Наконецъ—и это наиболѣе характерно—съ постепеннымъ введеніемъ амміака въ исходную смѣсь, наблюдается необыкновенно быстрый ростъ его въ равновѣсной жидкости (линія  $\text{NH}_3$  — нижней половины діаграммы), не смотря на то, что количество поглощеннаго осадкомъ амміака здѣсь, по сравненію съ предыдущей областью, больше.

Отсюда выходитъ, что съ переходомъ въ область убывающаго осадка амміакъ становится свободнымъ и если взять двѣ системы изъ обѣихъ областей, содержащія по одинаковому количеству цинка въ осадкѣ, то въ области возрастающаго осадка въ равновѣсной жидкости и въ поглощеніи твердымъ тѣломъ, будетъ значительно большее количество свободнаго амміака, чѣмъ въ области убывающаго осадка. Подобное явленіе можетъ быть понято только такимъ образомъ, что въ области убывающаго осадка имѣетъ мѣсто уже иная реакція, не сопровождающаяся, какъ въ первомъ случаѣ, образованіемъ хлорокиси цинка, а параллельно съ ходомъ этой реакціи и значительнымъ образованіемъ хлористаго аммонія.

Объясняется этотъ фактъ, очевидно, тѣмъ, что въ области убывающихъ осадковъ реакція идетъ въ сторону образованія коллоидальнаго гидрата окиси цинка.

с) Область возвращающагося осадка характеризуется для равновѣсной жидкости побѣгомъ линій  $\text{NH}_3$  и  $\frac{\text{Zn}}{2}$ , аналогичнымъ побѣгу ихъ для области убывающихъ осадковъ, подобное же отношеніе имѣетъ мѣсто и для измѣненія количества цинка (линія  $\frac{\text{Zn}}{2}$  верхней полови-

ны диаграммы) въ осадкѣ. Иной характеръ отношеній показываютъ линіи для  $\text{NH}_3$  и для  $\text{Cl}$ , вовлекаемыхъ въ осадокъ; если количество  $\text{NH}_3$ , повидимому, измѣняется мало, не смотря на возрастаніе его въ равновѣсной жидкости, то количество хлора, какъ мы выше уже видѣли, здѣсь почти равно нулю, и кривая для вовлекаемаго въ осадокъ хлора представилась бы линіей, почти совпадающей съ осью абсциссъ.

d) Что касается пограничныхъ областей—момента наибольшаго осадка (и одновременно момента полного свертыванія) и момента полного растворенія (и одновременно образованія муты), то характеръ ихъ весьма рѣзко выраженъ на диаграммѣ и едва ли нуждается въ особыхъ комментаріяхъ.

§ 15. Приложение правила фазъ. Говоря строго, вопросъ о приложеніи правила фазъ къ изучаемому примѣру можетъ имѣть мѣсто лишь по отношенію къ первой изъ изученныхъ областей, т. е. къ области увеличивающагося осадка. Самое понятіе о фазѣ, какъ части системы, находящейся въ состояніи равновѣсія статическаго, независимаго отъ времени, исключаетъ возможность примѣненія правила фазъ къ псевдорастворамъ, находящимся въ состояніи динамическомъ. И если можно говорить о приложеніи правила фазъ къ коллоидамъ, то только какъ о способѣ сопоставленія и сравненія результатовъ и ограничивая сужденіе о системѣ даннымъ элементомъ времени. Въ такомъ смыслѣ, думается, возможно интерпретировать и недавнее предложеніе В. Анри <sup>1)</sup> о приложимости правила фазъ къ коллоидамъ. Кромѣ такого, чисто принципиальнаго указанія, нельзя не замѣтить, что простота приложенія правила фазъ къ коллоидамъ достигается лишь допущеніемъ (что дѣлаетъ также и В. Анри), что гель и золь—каждый представляетъ лишь по одной единственной фазѣ, но здѣсь—хотя мы и мало знаемъ еще о псевдорастворахъ—все же не можемъ упускать изъ виду, что, въ дѣйствительности, напр. золь, если даже ограничить его разсмотрѣніе только для даннаго момента времени, все же большею частью представляетъ двухфазную систему.

Принимая во вниманіе вышеуказанныя обстоятельства, попробуемъ въ интересахъ наглядности приложить правило фазъ и къ областямъ псевдораствора и тогда получимъ нижеслѣдующее сопоставленіе результатовъ.

Изучаемая система построена изъ трехъ веществъ, каковы  $\text{ZnCl}_2$ ,

<sup>1)</sup> С. R. 138, 757 (1904).



$\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , отсюда слѣдуетъ, согласно правилу фазъ, слѣдующее соотношеніе между числомъ фазъ и числомъ степеней свободы:

Число фазъ + число степеней свободы = числу род. молекулъ + + 2 = 5. На основаніи сказаннаго имѣемъ:

а) Область возрастающаго осадка. Число фазъ — три, а именно — твердая фаза — основная соль  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$   $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , затѣмъ — жидкая фаза — насыщенный растворъ соли, въ равновѣсіи съ твердой фазой и наконецъ — фаза газообразная — паръ. Система биварианта; число степеней свободы — двѣ, т. е. если двѣ переменныя, напр. температура и концентрація одной изъ реагирующихъ родовъ молекулъ, заданы, то равновѣсіе опредѣляется вполне; задавши концентрацію  $\text{OH}'$ -ионовъ можемъ вычислить по изотермѣ равновѣсія для данной т-ры, напр., концентрацію  $\text{Cl}'$ -ионовъ и т. д. Законъ дѣйствія массъ даетъ картину того, что происходитъ въ жидкой фазѣ, въ то время какъ правило фазъ опредѣляетъ картину равновѣсія между фазами (ср. мое сочиненіе: «равновѣсія въ системахъ, построенныхъ изъ двухъ и трехъ веществъ». Изданіе Академіи Наукъ 1899 г.).

б) Пограничная область между областями возрастающаго и убывающаго осадка. Число фазъ — четыре а именно двѣ твердыхъ (основная соль и гель) одна жидкая (растворъ и псевдорастворъ) и одна газообразная (паръ); система моновариантна; число степеней свободы — одна, — другими словами для даннаго промежутка времени при заданіи только одной переменной, напр., температуры, равновѣсіе въ системѣ будетъ вполне опредѣлено. Законъ дѣйствія массъ, какъ равно и строгое приложеніе правила фазъ, здѣсь не имѣетъ мѣста. Характернымъ признакомъ системы является полное ея свертываніе.

с) Область убывающаго осадка. Число фазъ — три, а именно — гель, золь и паръ; система биварианта; число степеней свободы — двѣ, т. е. при заданіи значеній двухъ переменныхъ, равновѣсіе между фазами для даннаго момента времени вполне опредѣлено. Характерная особенность — поглощеніе гелемъ изъ раствора нѣкотораго количества реагирующихъ родовъ молекулъ.

д) Пограничная область между областью убывающаго и областью возвращающагося осадка. Число фазъ двѣ: золь и паръ; система — триварианта, число степеней свободы — три, т. е. для опредѣленія равновѣсія между фазами для даннаго элемента времени необходимо заданіе значенія для трехъ переменныхъ, характерный признакъ системы — появленіе мути,



видимое нарушеніе однородности системы, при малыхъ измѣненіяхъ внѣшнихъ условій.

е) Область возвращающагося осадка. Число фазъ три: золь, гель и паръ; система бивариантна, число степеней свободы двѣ: для опредѣленія для даннаго времени равновѣсія необходимо задать значенія для двухъ переменныхъ; характерная особенность системы — полный переходъ одной изъ реагирующихъ родовъ молекулъ (именно хлора) изъ одной фазы въ другую (изъ геля въ золь).

§ 16. Общій взглядъ, приложенія. Изложеніе результатовъ опытныхъ изслѣдованій нами закончено, остается сказать нѣсколько словъ относительно самой идеи, легшей въ ихъ основаніе. Гипотеза непрерывной химической цѣпи, какъ мы видѣли выше, черпаетъ свое натурфилософское обоснованіе въ эволюціонномъ принципѣ и потому, естественно, зачатки подобнаго представленія мы встрѣчаемъ въ сочиненіяхъ нашихъ классиковъ. Можно привести здѣсь, напр., слова Карла Риттера, который въ первой части своего труда «*Erdkunde*» (Berlin 1817) говоритъ: «только изъ соединенія общихъ законовъ для всѣхъ основныхъ типовъ живой и мертвой земной поверхности можно познать гармонію всего міра явленій»; далѣе, у А. Ф. Гумбольдта (1836 г.) въ его предисловіи къ книжкѣ Ингенгуса, читаемъ: «мы не можемъ считать себя получившими представленіе о явленіяхъ жизни, если мы не соединимъ изученіе живой природы съ изученіемъ природы мертвой».

Приложенія эволюціоннаго принципа крайне разнообразны. Основной постулатъ—ученіе о промежуточныхъ членахъ, имѣющихъ свойства сосѣдей съ ихъ опредѣленными признаками, даетъ начало къ объясненію весьма важныхъ фактовъ прежде всего въ агрономической химіи. Не входя здѣсь въ подробности, которыя составляютъ содержаніе статей моихъ, трактующихъ вопросы спеціально по почвовѣдѣнію (см. напр., въ «Матеріалахъ по опѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи 1905 и 1906 гг.») достаточно привести хотя бы слѣдующее указаніе.

Русская школа почвовѣдовъ (Докучаева-Сибирцева) придаетъ большое значеніе въ вопросѣ о характеристикѣ почвы содержанію въ почвѣ гумуса; въ доказательство справедливости этой идеи имѣется не мало опытныхъ данныхъ.

Согласно гипотезѣ непрерывной химической цѣпи болѣе подвижная часть почвы, болѣе легко поддающаяся дѣйствію кислотъ, часть почвы, изъ коей прежде всего растеніе почерпаетъ свою

пищу, есть промежуточный членъ между кристаллоидами и коллоидами. Обладая свойствами своихъ сосѣдей, именно эта часть почвы, подобно коллоидамъ, вовлекла въ себя, поглотила органическіе остатки (гумусъ), откуда и произошла наблюдаемая пропорціональность между количествомъ углерода гумуса и количествами питательныхъ веществъ, опредѣляемыхъ слабыми кислотными вытяжками. Пропорціональность эта однако нарушается для почвъ, обрабатываемыхъ экстенсивно, когда земледѣлецъ не возвращаетъ почвъ питательныхъ веществъ, взятыхъ отъ нея растеніемъ.

Далѣе, согласно фанъ-Беммелену, почва поглощаетъ соли изъ растворовъ подобно коллоиду (J. M. van Bemmelen, Landw. Versuchstat. 35, 73, а также Z. anorg. Ch. 42, 265), а между тѣмъ по Митчерлиху, въ культурныхъ земляхъ очень мало гелей (Mitscherlich, Landw. Jahrbuch 1904, S. 443, vgl. «Bodenkunde», 1905, S. 264).

Это противорѣчіе легко примиряется опять-таки гипотезой химической цѣпи,—нѣтъ необходимости, чтобы почва была типичнымъ гелемъ,—какъ промежуточный членъ ряда между кристаллоидами и коллоидами, она должна обладать извѣстными свойствами своихъ сосѣдей и въ данномъ случаѣ поглотительной способностью коллоида. Весьма интересная сторона вопроса была затронута во время дебатовъ по поводу моего доклада о гипотезѣ непрерывной химической цѣпи на шестомъ международномъ римскомъ конгрессѣ нынѣшняго года (26 апрѣля—3 мая). Кромѣ весьма пѣнныхъ указаній (см. *Bulletino quotidiano* № 7, S. 25, также *Chemiker Zeitung* № 38 (1906) S. 457) профессоръ Бруни (напомнившего случаи гидратовъ съ переходными свойствами въ изслѣдованіяхъ Таммана и Замбонини), Оствальда (указавшаго на положеніе растворовъ между соединеніями опредѣленнаго состава и смѣсями и напомнившего объ особомъ характерѣ равновѣсій между растворами и абсорбціонными соединеніями въ работахъ Вокера), Дельтера (указывавшаго также на цеолиты, какъ на переходные члены цѣпи), весьма любопытный докладъ сдѣлалъ во время дебатовъ брюссельскій профессоръ Эфронъ. Онъ показалъ, опираясь на свои опытные изслѣдованія, возможность постепеннаго перехода отъ жизнедѣятельной кѣлки къ такому веществу, которое, постепенно утрачивая свойства, характеризующія его какъ живой организмъ, можетъ быть приведено къ такому состоянію, при которомъ сохраняетъ способность къ реакціямъ, присущимъ представителямъ мертвой природы.

§ 17. Заключение. Вышеприведенное изслѣдованіе можетъ быть сформулировано въ видѣ слѣдующихъ заключеній:

1) Продукты присоединенія разбиваются на два класса—одинъ, близкій по свойствамъ къ опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ, разумѣя подъ такими веществами подчиняющіяся по составу и происхожденію основнымъ законамъ: простыхъ стехіометрическихъ отношеній и закону постоянства состава и другой классъ веществъ, близкихъ по свойствамъ къ абсорбціоннымъ веществамъ и коллоидамъ.

2) Эволюціонный принципъ позволяетъ установить гипотезу непрерывной химической цѣпи веществъ, по которой представляется возможнымъ переходъ путемъ малыхъ измѣненій, черезъ рядъ представителей вещества, отъ первичной матеріи—вещества по составу наибольшей простоты, до коллоидальной плазмы — вещества наибольшей сложности.

3) Гипотеза непрерывной химической цѣпи позволяетъ предвидѣть случаи подобнаго перехода.

4) Предвидимый на основаніи гипотезы переходъ отъ кристаллоида къ коллоиду, путемъ малыхъ измѣненій концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ, реализуется на примѣрѣ реакціи между солями цинка и амміакомъ.

5) При постепенномъ прибавленіи амміака къ раствору хлористаго цинка вначалѣ происходитъ выпаденіе въ осадокъ основной соли состава  $Zn(OH)ClZn(OH_2)$ , затѣмъ, когда осадокъ достигнетъ наибольшаго своего количества, наступаетъ переходъ кристаллоида въ коллоидъ. Въ области убывающаго осадка имѣемъ систему, построенную изъ геля и золя; тотъ же характеръ равновѣсій наблюдается и въ области гидролиза, или области возвращающагося осадка, происходящаго при прибавленіи воды къ жидкой системѣ, полученной при дальнѣйшемъ введеніи амміака (т. е. когда осадокъ, какъ обыкновенно выражаются, растворился въ избыткѣ реактива).

6) Моментъ перехода отъ кристаллоида къ коллоиду характеризуется явленіемъ полного свертыванія псевдораствора.

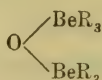


Изъ химической лабораторіи Новороссійскаго Университета.

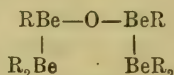
# Объ атомности и атомномъ вѣсѣ бериллія (теплоемкость окиси бериллія).

С. М. Танатара.

Въ 1904 году въ этомъ журналѣ въ предварительномъ сообщеніи подъ такимъ же заглавіемъ <sup>1)</sup> я высказалъ соображенія возможности, что бериллій четырехатоменъ и что атомный вѣсъ бериллія (9,1) слѣдуетъ удвоить. Исходнымъ пунктомъ для этой мысли служатъ полученныя Локомбомъ и Урбеномъ <sup>2)</sup> летучія соединенія типа  $\text{Be}_4\text{OR}_6$ , гдѣ R представляетъ кислотные остатки. Дѣйствительно, существованіе въ газообразномъ состояніи и въ бензольномъ растворѣ такихъ соединеній, частичный вѣсъ коихъ не подлежитъ сомнѣнію, можетъ быть понято только при двухъ допущеніяхъ: или частицу этихъ соединеній нужно изобразить формулой:



допуская четырехатомность бериллія и удваивая атомный вѣсъ этого металла, или же формулой



допуская, что бериллій въ этихъ соединеніяхъ является трехатомнымъ. Последнее допущеніе я считаю совершенно невѣроятнымъ, такъ какъ эквивалентъ бериллія точно установленъ и не колеблется. Я старался получить различныя соединенія типа  $\text{BeR}_3$ , но это не удается. Даже перекиси бериллія мнѣ не удалось получить. Подобно окиси алюминія и окись бериллія не даетъ сколько-нибудь стойкой перекиси. Существованіе перекиси бериллія не могло бы говорить, конечно, о трехатомности бериллія, но замѣчательно, что бериллій, подобно алюминію, имѣетъ лишь одну степень окисленія

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 1894, 82.

<sup>2)</sup> С. Р. 133, 874 и 134, 772.

Согласно моему заявленію въ предварительномъ сообщеніи по этому вопросу, я занимаюсь экспериментальной критикой данныхъ, говорящихъ за двуатомность бериллія съ атомнымъ вѣсомъ 9,1. Пока мною закончена только провѣрка теплоемкости окиси бериллія, о которой далѣе пойдетъ рѣчь въ этомъ сообщеніи. Теплоемкость окиси бериллія была опредѣлена Геррманомъ <sup>1)</sup> и найдена равной 0,2637. Съ какимъ матеріаломъ и какимъ методомъ работалъ Геррманъ мнѣ неизвѣстно. Но число, данное этимъ изслѣдователемъ для теплоемкости окиси бериллія, ближе къ числу, найденному мною, чѣмъ число Нильсона и Петерсона. Не довѣряя этому числу Нильсонъ и Петерсонъ сами опредѣляли теплоемкость бериллія и нашли ее равной 0,2471. При этомъ окись бериллія была приготовлена осажденіемъ гидроокиси бериллія изъ раствора перегнаннаго хлористаго бериллія и затѣмъ прокаливаніемъ. Мнѣ кажется, что при этихъ условіяхъ неизбѣжно содержаніе въ окиси углекислаго бериллія, такъ какъ гидроокись бериллія притягиваетъ угольную кислоту въ продолженіе долго длящейся фильтраціи <sup>2)</sup> и не вполне выдѣляетъ угольную кислоту при прокаливаніи. Теплоемкость такой окиси бериллія была опредѣлена при помощи ледяного калориметра. Окись бериллія нагрѣвалась до 100°. Опредѣлялась слѣдовательно теплоемкость между 100° и 0°. При этомъ бралось окиси бериллія всего около 0,3 гр., а вѣсъ стекла, въ которомъ заключалась окись, равнялся почти 0,6 гр., да еще вводилось въ калориметръ (для погруженія шарика съ веществомъ) почти 0,9 гр. платины. Здѣсь опять, мнѣ кажется, кроются источники ошибокъ. Незначительный вѣсъ вещества, стекла и платины обуславливаютъ сравнительно значительное пониженіе температуры ихъ при перенесеніи изъ нагрѣвателя въ калориметръ и вся ошибка отъ этого падаетъ при вычисленіи на число для теплоемкости окиси бериллія. Кромѣ того вещества берется такъ мало, что вѣсъ стекляннаго шарика почти вдвое превосходитъ вѣсъ вещества и потому ошибка въ опредѣленіи теплоемкости стекла сильно вліяетъ на результатъ опыта. Въ своихъ опытахъ я старался избѣжать этихъ ошибокъ. Окись бериллія я приготовилъ изъ перегнаннаго соединенія  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ . Въ большомъ платиновомъ тиглѣ соединеніе это нагрѣвалось съ избыткомъ крѣпкой азотной кислоты и образовавшаяся азотнокислая соль

<sup>1)</sup> Цитирую по статьѣ Z. X. Nilson und O. Petterson «über Darstellung und Valenz des Berylliums» Ann. der Phys. und Chemie 1878 [4], 574.

<sup>2)</sup> Она фильтруется ужасно скверно.

прокаливалась до красна. При этомъ остается чистая окись бериллія. Этой окиси бериллія я бралъ для опредѣленія теплоемкости около двадцати граммовъ. Нагрѣваніе сосуда съ окисью бериллія производилось въ водѣ и нагрѣтый до извѣстной температуры сосудъ съ окисью бериллія переносился непосредственно въ калориметръ Бертело, причемъ на мгновеніе доннышко сосуда касалось слоя пропускной бумаги. Для переноса требовались три секунды. Опытъ показалъ, что продленіе этого времени до шести секундъ не оказываетъ замѣтнаго вліянія на результатъ опыта. Количество воды, остающейся при этомъ на сосудѣ, опредѣлялось заранее взвѣшиваніемъ сухого сосуда и сосуда, вынутаго изъ воды той температуры, до которой предполагалось нагрѣть сосудъ съ окисью бериллія. При переносѣ сосуда изъ воды на вѣсы, сосудъ тоже касался слоя пропускной бумаги. Въ среднемъ изъ пяти опытовъ къ употребленнымъ мною сосудамъ прилипало 0,150—0,210 гр. воды. Это такъ мало, что колебаніе этой величины на 20—30% не оказываетъ замѣтнаго вліянія на опытъ. Воды въ калориметрѣ бралось 450 к. с. въ однихъ опытахъ, 500 к. с. и 600 к. с. въ другихъ. Всѣ употреблявшіеся термометры были сравнены между собой и температуры записывались по приведеніи къ показаніямъ одного изъ термометровъ. Термометры были выбраны такъ, что показанія ихъ различались не болѣе, чѣмъ на 0,1°. Въ остальномъ все производилось по калориметрической методѣ Бертело со всѣми обычными приѣмами и предосторожностями. Первые опыты я производилъ съ окисью бериллія, заключенной въ стеклянной оболочкѣ. Хотя вѣсъ стекла былъ въ  $3\frac{1}{2}$  раза меньше вѣса окиси бериллія и хотя удавалось болѣе получаса до перенесенія въ калориметръ держать воду, въ которой нагрѣвался сосудъ съ окисью бериллія, при постоянной температурѣ, тѣмъ не менѣе я считаю послѣдующія данныя, полученные нѣсколько инымъ способомъ, болѣе вѣрными. Здѣсь нѣтъ увѣренности, что вся окись бериллія приняла температуру нагрѣвающей ее воды. Къ тому же стекло плохой проводникъ и сильно замедляетъ уравненіе температуръ черезъ себя. Въ среднемъ изъ трехъ опытовъ этого рода я получилъ для теплоемкости бериллія между 49° и 17° число 0,2742 <sup>1)</sup>. Въ виду вышеуказанныхъ неудобствъ въ слѣдующихъ опытахъ я примѣнилъ, для опредѣленія теплоемкости окиси бериллія, способъ Бертело для опредѣленія

<sup>1)</sup> Теплоемкость стекла не была опредѣлена, а принята равной 0,195, согласно показанію Бертело.



теплоемкости жидкостей <sup>1)</sup>. Я убѣдился, что этотъ способъ даетъ отличные, хорошо сходящіеся результаты при опредѣленіи теплоемкости твердыхъ порошкообразныхъ тѣлъ <sup>2)</sup>. Платиновая бутылочка вѣсомъ въ 23,909 гр., коего водный эквивалентъ равнялся всего 0,77 гр., туго наполнялась окисью бериллія до самой шейки. Въ средину окиси бериллія вставлялся термометръ, дѣленный на десятые доли градуса, такъ, что центръ сосуда термометра приходился, по возможности, въ центрѣ бутылочки. Затѣмъ отверстіе бутылочки плотно закрывалось продыравленной пробкой, коей вѣсъ равнялся 0,205 гр. Водный эквивалентъ термометра вмѣстѣ съ частью стержня до одного сантиметра надъ отверстіемъ бутылочки равнялся 0,99 гр. Снаряженная такимъ образомъ платиновая бутылочка вмѣстѣ съ другимъ термометромъ подвѣшивалась и находилась въ центрѣ большого стакана, вмѣщающаго до двухъ литровъ воды. Вода въ стаканѣ доходила до отверстія бутылочки. Вода постоянно перемѣшивалась и нагревалась сначала быстро, а затѣмъ такъ медленно, что показанія термометровъ въ водѣ и въ окиси бериллія отличались не болѣе, чѣмъ на нѣсколько десятыхъ градуса. Тогда нагреваніе воды прекращалось, а наблюденіе хода термометровъ продолжалось. Когда показаніе термометра въ водѣ становилось на одну десятую градуса ниже показанія термометра въ окиси бериллія, то температура окиси бериллія считалась равной средней изъ показаній двухъ термометровъ, бутылочка съ термометромъ быстро вынималась изъ воды и погружалась въ воду калориметра. Вся бутылочка и полсантиметра стержня термометра покрывались водой. Черезъ десять минутъ разность между показаніями калориметрическаго термометра и термометра въ окиси бериллія становилась менѣе одной десятой градуса. Наблюденія продолжаютъ еще 5—6 минутъ, послѣ чего имѣются всѣ данныя для вычисленія результатовъ опыта. Во всѣхъ опытахъ водный эквивалентъ калориметра и калориметрическаго термометра равнялся 5,02 гр. Пробочка въ 0,205 гр. во вниманіе не принималась. Этимъ способомъ опредѣлена теплоемкость бериллія при температурѣ отъ 40° до 17° и отъ 90° до 17°. Въ слѣдующей таблицѣ сдѣланъ сводъ результатовъ и нѣкоторыхъ данныхъ моихъ опытовъ.

<sup>1)</sup> Бертелло, Практическое руководство по термохиміи. Одесса, 1904 г., пер. С. Танатара.

<sup>2)</sup> Опредѣленіе теплоемкости нѣкоторыхъ другихъ твердыхъ тѣлъ я сообщу при другомъ сообщеніи.

При послѣднихъ двухъ опытахъ нагрѣваніе бутылочки съ окисью бериллія и пермометромъ производилось въ воздушно-водяной банѣ и потому внесеніе въ калориметръ 0,175 гр. прилипающей къ бутылочкѣ воды отпадаетъ. По даннымъ Коппа и другихъ атомную теплоемкость кислорода въ соединеніяхъ можно принять равной 4,0. Если изъ частичной теплоемкости окиси бериллія вычтемъ 4,0, то для атомной теплоемкости окиси бериллія получимъ—3,273.

Вѣсъ BeO.	Воды въ калорим.	Начальная темп. BeO.	Конечная темп. BeO.	Повышеніе темп. калориметра	Теплоемк. окиси бериллія С.	С. М. молекулярная теплоемк.
20,154 гр.	450 к. с.	41,65°	17,29°	0,415°	0,2885	7,241
»	»	39,9°	17,413°	0,382°	0,2875	7,216
»	»	40,2°	16,323°	0,412°	0,2935	7,366
19,586	500	88,0°	16,90°	1,030°	0,2867	7,196
»	»	87,45°	17,45°	1,060°	0,2912	7,309
19,277	»	98°	16,73°	1,020°	0,2847	7,145
»	600	99,02°	17,02°	0,890°	0,2965	7,442
Среднія . . . . .					0,2898	7,273

Это число не совпадаетъ ни съ атомной теплоемкостью бериллія, вычисленной по теплоемкости этого металла, найденной Нильсономъ и Петерсономъ, а также Гумпиджемъ, ни съ нормальной теплоемкостью элементовъ. Если же удвоить атомный вѣсъ бериллія и окиси бериллія придать формулу  $\text{BeO}_2$ , то тогда для атомной теплоемкости бериллія по моимъ даннымъ теплоемкости окиси бериллія получимъ почти нормальное число—6,546.

Итакъ теплоемкость окиси бериллія согласуется съ предположеніемъ о четырехатомности и удвоенномъ атомномъ вѣсѣ бериллія. Я имѣю въ виду вновь опредѣлить теплоемкость самого бериллія

# Къ статьѣ: роль водородистыхъ металловъ въ реакціяхъ восстановленія и т. д. <sup>1)</sup>).

С. Фокина.

Высказанная мною мысль о томъ, что водородъ водородистаго металла носить характеръ физически сжатого газа, подтвердилась послѣдующими опытами—при работѣ въ запаянныхъ трубкахъ. Давленіе, производимое извнѣ, какъ и должно было ожидать, способствуетъ нашей реакціи, а, благодаря этому, можно понизить и температуру, при которой она производится. Если, при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи—при никкелѣ, напр.—нужна была температура около  $200^{\circ}$ , то теперь достаточной оказалась въ  $100^{\circ}$ , по крайней мѣрѣ при давленіи около 35 атмосферъ.

Эти результаты вполне согласуются и съ наблюденіями проф. Ипатьева.

Средства нашей лабораторіи заставили меня пока ограничиться такимъ расположеніемъ опытовъ (рис. 1):

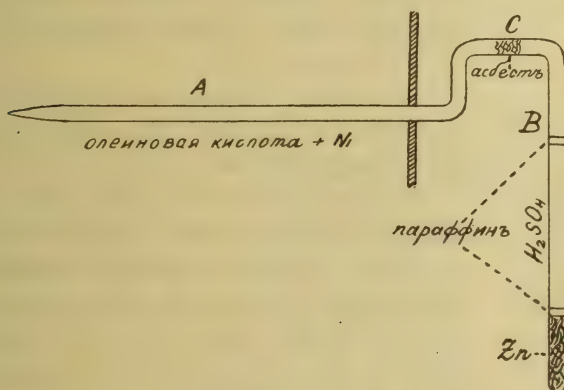


Рис. 1.

Въ изогнутую показаннымъ образомъ стеклянную трубку закладываютъ сначала Zn (или Fe) въ видѣ стружекъ или опилокъ и заливаютъ водой; вводятъ затѣмъ нѣсколько кусковъ парафина и, нагрѣвъ осторожно трубку, расплавляютъ его. Потомъ, по застываніи парафина, наливаютъ, съ избыткомъ противъ расчета, сѣр-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 38, 416 (1906).



ной кислоты 1:3 или 1:4 <sup>1)</sup> Сверху кислоты слѣдуетъ снова слой параффина. Въ горизонтальной части трубки находится олеиновая кислота и восстановленный изъ его закиси при 300° никкель.

Растворителя совершенно не нужно.

Вертикальная часть трубки (B) нагрѣвалась или въ парахъ воды, или помѣщалась въ кипящій насыщенный растворъ поварен-соли. Горизонтальная часть (A) вставлялась въ воздушную баню, нагрѣваемую до желаемой температуры. Асбестъ въ C предупреждаетъ возможность попаданія параффина въ часть трубки A.

Брали такой избытокъ Zn (или Fe) и  $H_2SO_4$ , что только часть Zn вступала въ реакцію, т. е. достигали максимума давленія, отвѣчающаго данному равновѣсному состоянію системы.

1) Нагрѣвали 6 гр. олеиновой кислоты съ 4 гр. Ni до 145°—150°. Черезъ 8 часовъ получилъ продуктъ съ точкой застыванія въ 54,5°.

2) 8 гр. олеиновой кислоты + 3,5° гр. Ni: Черезъ 3 часа полученъ продуктъ въ 46,5°.

Никкель, выдѣляющійся при электролизѣ сѣрно-кислаго никкеля, а также тонкая никкелевая проволока или стружки, не вызываютъ реакціи восстановленія вовсе.

Кобальтъ (4 гр.) послѣ нагрѣва въ течение 5 часовъ до 150° съ 8 гр. олеиновой кислоты далъ продуктъ всего въ 23°—24°.

Но зато палладій въ количествѣ 5% и въ тѣхъ же условіяхъ даетъ продуктъ въ 61°.

Чтобъ опредѣлить вліяніе давленія, посту-пали такъ: въ болѣе широкую трубку, запаян-ную съ одного конца (рис. 2.) накладывали сначала Zn и, отдѣливъ его слоемъ параф-фина, вливали разведенную сѣрную кислоту (и какъ всегда немного  $CuSO_4$ ).

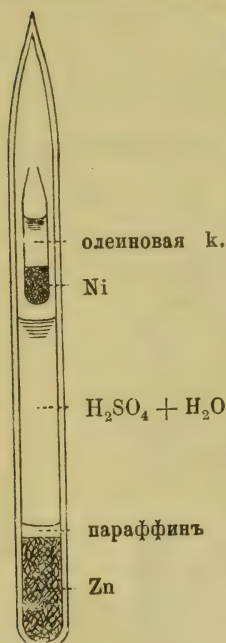


Рис. 2.

Послѣ этого вводили тонкостѣнную трубочку, нѣсколько мень-шаго діаметра, съ олеиновой кислотой (1 гр.) и никкелемъ (25 гр.), верхній конецъ которой оттянуть, такъ что отверстіе, сообщающее ея внутреннее пространство съ пространствомъ внѣшней, широкой

<sup>1)</sup> Выгодно добавить немного мѣднаго купороса.

трубки, очень небольшое, чтобъ быть болѣе или менѣе гарантированнымъ отъ попаданія параффина.

Трубка эта входитъ съ нѣкоторымъ треніемъ и можетъ быть поэтому установлена на любой высотѣ.

1) При нагрѣваніи одной нижней части трубки до  $100^{\circ}$ , при обыкновенной температурѣ въ верхней и давленіи въ 26,5 атмосферъ—реакціи неидетъ.

2) При нагрѣваніи всей трубки до  $100^{\circ}$  и при давленіи въ 35 атмосферъ черезъ 20 часовъ полученъ продуктъ въ  $45^{\circ}$ — $44^{\circ}$ .

3) При температурѣ  $100^{\circ}$  и давленіи въ 60 атмосферъ черезъ 12 часовъ полученъ продуктъ въ  $64^{\circ}$ — $62^{\circ}$ .

Отсутствіе перемѣшиванія отражается очень неблагоприятно: такъ въ одномъ случаѣ оказалось, что верхній слой при обыкновенной температурѣ еще жидокъ, тогда какъ нижній плавился выше  $60^{\circ}$ .

Возстановленіе глицеридовъ идетъ хуже, чѣмъ свободныхъ кислотъ, но несмотря на то довольно не трудно льняное или какое-нибудь другое высыхающее масло перевести въ вещества съ малыми іодными числами, сначала типа подсолнечнаго или макового масла, а затѣмъ аналогичныя кунжутному или хлопчатниковому.

Миндальное или оливковое масло протерпѣваютъ метарморофу въ жиры, отвѣчающіе говяжьему или бараньему салу.

Масла съ большими іодными числами требуютъ и большаго времени, но въ концѣ концовъ также даютъ твердые жиры. Если описываемому способу предстоитъ право гражданства въ технику, то жидкія растительныя масла будутъ столь же пригоднымъ матеріаломъ для мыловаренія, какъ и жиры животныя.

Заслуживаетъ вниманія твердый глицеридъ изъ кастороваго масла. Если слабительныя свойства послѣдняго сохранились и въ новомъ препаратѣ <sup>1)</sup>, то! примѣненіе его вмѣсто патентованнаго недавно твердаго кастороваго масла <sup>2)</sup> имѣетъ неоспоримое преимущество.

<sup>1)</sup> По существующему представленію они обусловлены присутствіемъ группы OH и обусловленной ею способностью къ образованію совершенной эмульсии.

<sup>2)</sup> Магніевая соль жирныхъ кислотъ масла.

Считаю не лишнимъ сообщить здѣсь нѣкоторыя данныя относительно окклюзии водорода металлическимъ никкелемъ.

Препаратъ закиси никкеля, не выдѣляющій при прокаливаніи воды, восстанавливалъ въ струѣ водорода не менѣе, какъ часовъ 6—8. Послѣ этого температуру спускали до  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$  и пропускали струю сухого водорода еще часа 3, контролируя сухость выходящаго изъ трубки газа по привѣсу хлоркальціевой трубки. Самое опредѣленіе основывается на такомъ наблюденіи: образованіе воды за счетъ водорода водородистаго металла и кислорода (даже О воздуха) происходитъ очень скоро и легко при низкой относительно температурѣ. Поэтому, если довести ее до  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$ , то нѣсколькихъ минутъ пропусканія воздуха достаточно для того, чтобы получить постоянныя числа (привѣсъ хлоркальціевой трубки). Одно опредѣленіе дало мнѣ 160, а другое 200 съ небольшимъ объемовъ водорода на 1 объемъ металла.

Такимъ образомъ мнѣніе мое о неправильности выводовъ Глазера здѣсь еще разъ реально подтверждается.

---

Совершенно подобно олеиновой кислотѣ относится диметилаллилкарбинолъ, любезно предоставленный въ мое распоряженіе проф. А. А. Альбицкимъ.

---

## Изъ лабораторіи органическихъ веществъ Харьковскаго Технологическаго Института.

### Ферментативное расщепленіе жировъ.

С. Фокинъ.

Анализъ масла двухъ растений изъ числа тѣхъ, у которыхъ обнаружена способность разлагать жиры, именно одной изъ льнянокъ (*Linaria reticulata*) и чистотѣла (*Chelidonium majus*) убѣждаетъ въ томъ, что нѣтъ никакой зависимости между природой масла, заключающагося въ сѣменахъ, и содержаніемъ въ нихъ липазы <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Ферментъ, находимый въ сѣменахъ растений и дѣятельный въ кислой средѣ, мы будемъ и впредь называть липавой въ отличіе отъ стеапсина, и подобныхъ ему энзимовъ изъ организма животныхъ, требующихъ среды щелочной.



Въ самомъ дѣлѣ:

*Масло изъ сѣмянъ Linaria reticulata (37,5%).*

Удельный вѣсъ $d_{18^0}^{20^0} = 0,9217$ .	
Коэффициентъ обмыливанія . . . . .	188,6
Иодное число . . . . .	140,0
Удельный вѣсъ жирныхъ кислотъ $d_{19^0}^{19^0} = 0,903$ .	
Коэффициентъ кислотности ихъ . . . . .	201,1
одное число . . . . .	148,5
Число Генера . . . . .	94,1
Точка застыванія жирныхъ кислотъ . . . . .	13°— 8,5°
» плавленія . . . . .	14°— 22°
Ацетильное число ихъ по Левковичу . . . . .	12,3

*Масло изъ сѣмянъ чистотѣла (40,66%).*

Удельный вѣсъ $d_{19^0}^{19^0} = 0,917$	
Коэффициентъ обмыливанія . . . . .	198,2
Свободныхъ жирныхъ кислотъ . . . . .	50,4%
Удельный вѣсъ жирныхъ кислотъ $d_{19^0}^{19^0} = 0,902$	
Иодное число ихъ . . . . .	127,3
Коэффициентъ кислотности . . . . .	201,1
Точка застыванія ихъ . . . . .	6°— 4°
» плавленія . . . . .	7°— 16°
Ацетильное число по Левковичу . . . . .	12,6

Въ обоихъ маслахъ найдена льняная кислота и совсѣмъ нѣтъ линоленовой.

Всѣ до сихъ поръ извѣстныя растенія, содержащія заведомо ферментъ, ядовиты.

Кромѣ клещевины, льнянокъ и чистотѣла сюда слѣдуетъ прибавить *Stylophorum diphyllum* и *Macleya cordata*. Какъ видно, далеко не всѣ растенія, относимыя къ ядовитымъ, т. е. содержащія алкалоиды или токсальбумины, обнаруживаютъ способность къ гидролизу жировъ—по крайней мѣрѣ сѣмена ихъ.

Способность эта есть специфическое свойство и настолько индивидуальное, что даже у очень близкихъ между собою представителей у однихъ сѣмена дѣятельны, у другихъ же нѣтъ. Среди льнянокъ не разлагаютъ жировъ: сѣмена *Linaria bipartita*, *elatine* и *cymbalaria*.

Между прочимъ это свойство отсутствуетъ: у *Heliotropium eu-*

ropeum, Cynoglossum linifolium, Echium vulgare, Papaver Rhoeus, Verbascum phoeniceum и Thapsus, Antirrhinum majus, Lupinus luteus, Carica papaya, Hyaeenanche, Croton depuratum, Digitalis purpurea, Jutropha Corcas, Coridalis cava, Caltha palustris, Glaucium luteum <sup>1)</sup>, Euphorbia esula, Cannabis gigantea, Buxus sempervirens, а также и у Abrus precatorius.

Что Abrus precatorius менѣ дѣятеленъ, чѣмъ даже Buxus sempervirens и Cynoglossum officinale, дающіе разложеніе до 30—40%, уже видно изъ самой статьи Брауна и Берендта <sup>2)</sup>; слѣдуетъ только перевести данныя ими цифры—кубическіе сантиметры  $\frac{1}{10}$  нормальнаго раствора КОН на навѣску въ 16,68 гр.—въ проценты, беря, напр., среднія константы для маслъ изъ книги Бенедикта и Ульцера: Analyse der Fette und Oele.

Въ самомъ неблагопріятномъ для меня случаѣ (опытъ съ ланолиномъ, стр. 1900), предположивъ даже, что каждая приводимая ими цифра есть слагаемое <sup>3)</sup> и беря затѣмъ всю ихъ сумму (31,5 куб. сант.), а коэффициентъ обмыливанія ланолина принимая = 100, мы имѣли бы разложеніе, равное приблизительно 17%.

Мои опыты, неоднократно повторенные и самые тщательные, какъ уже сказано, дали отрицательный результатъ.

Опыты съ Cynoglossum officinale, Buxus sempervirens и старую травую Chelidonium majus, а также съ abrus precatorius показали мнѣ, что причина лежитъ въ бактеріяхъ и плѣсеньяхъ и устранить вредное вліяніе послѣднихъ антисептическими средствами не всегда удается <sup>4)</sup>.

То же найдено мною и относительно горчицы, мака, льна, риса, оливковыхъ зеренъ, кунжута, ядеръ кокосовой пальмы (Cocos nucifera) и многихъ другихъ.

Необходимость заставляетъ признать агентомъ, обуславливающимъ процессъ, ферментъ, такъ называемую липазу; роль же алкалоидовъ до сихъ поръ совершенно не выяснена, но связь между ними и липазой какъ-будто существуетъ.

Предполагаютъ, что всѣ крахмалистыя сѣмена при проращива-

<sup>1)</sup> Близокъ къ Chelidonium majus.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 1903, 1143 и 1900.

<sup>3)</sup> Что совсѣмъ невѣроятно, ибо опытъ производился не съ постепенной нейтрализаціей образующихся свободныхъ кислотъ.

<sup>4)</sup> Свѣжіе образцы разложенія жировъ не даютъ.

ни производить діастазъ, а слѣдовательно допускается общій всѣмъ имъ способъ усвоенія запаснаго питательнаго матеріала въ періодъ эмбриональнаго развитія.

Наблюдается ли что-либо подобное съ сѣменами масличныхъ растений? Мои опыты съ проращиваніемъ сѣмянъ *Linaria bipartita*, мака обыкновеннаго и *Rhoeas*, конопли и льна—дали отрицательный отвѣтъ, а между тѣмъ первое растение стоитъ очень близко, напр., къ *Linaria maritima* или *reticulata*. Надо полагать, что сѣмена масличныхъ растений имѣютъ и другое средство для переведенія питательнаго запаса въ усвояемую форму.

Какъ же относятся къ проращиванію сѣмена, заведомо содержащія ферментъ?

На клещевину, какъ показалъ Гейеръ,<sup>1)</sup> и я убѣдился изъ личныхъ наблюденій, проращиваніе не оказываетъ никакого вліянія. На сѣменахъ же мелкихъ проращиваніе сказывается чувствительно, какъ увидимъ дальше изъ таблицъ. Процессъ производимаго пророщенными сѣменами разложенія жировъ ускоряется въ 2—3 раза и въ такой же мѣрѣ усиливается липолитическая ихъ дѣятельность сравнительно съ сѣменами непророщенными<sup>2)</sup>.

Идя отъ наиболѣе мелкихъ сѣмянъ льнянокъ (напримѣръ *Linaria maritima*) до самыхъ крупныхъ (у *Linaria purpurea*), затѣмъ къ чистотѣлу и, наконецъ, къ клещевинѣ—проращиваніе дѣлается все затруднительнѣе и эффектъ его слабѣе.

Въ такихъ случаяхъ можно воспользоваться сдѣланнымъ мною наблюденіемъ такого рода: измѣненія, происходящія въ сѣменахъ вслѣдствіе фізіологическихъ процессовъ, сопровождающихъ развитіе зародыша и сказывающіяся въ увеличеніи активности фермента, можно воспроизвести (по крайней мѣрѣ для чистотѣла и льнянокъ) тождественно такимъ образомъ: растираютъ сѣмя съ очень малымъ количествомъ  $\frac{1}{100}$  нормальнаго раствора какой-либо кислоты (лучше всего нормальной броммасляной) и оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ дня 3 — 4 въ закрытомъ

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1904, апрѣль, 1438.

<sup>2)</sup> Опасно однако переходить извѣстный предѣлъ: молодыя растеньица уже не содержатъ и слѣдовъ фермента.



сосудѣ. Этотъ методъ я называю «заторомъ», онъ въ принципѣ аналогиченъ самому ферментативному способу, потому что подобно послѣднему основывается на каталитическомъ дѣйствіи на ферментъ <sup>1)</sup> растворовъ слабыхъ кислотъ.

ТАБЛИЦА 1.

*Linaria maroccana.*

	% взятаго сѣ- мени отъ вѣса масла.	% $H_2SO_4$ $1/_{20}$ н.	% $H_2O$ .	Черезъ сколько дней сдѣлано опредѣленіе.	% найденныхъ свободн. жирн. кислотъ.
1) Сѣмя покупное—не про- мыто и не пророщено.	30	71	30	5 7	46,5 50,7
2) Сѣмя покупное промыто водой и мыломъ.	30	71	30	10 16	88,7 92,22
3) Сѣмя покупное. Не про- мыто и не пророщено.	6,7	20	20	17 23 40	42,3 47,0 60,0
4) Сѣмя своего урожая.	10	Броммасляная кисл. $1/_{60}$ норм. 50%		3 9	68,5 87,7
5) Сѣмя покупное—проро- щено.	25	62	38	6 12	85,8 94,03

Сѣмена свѣжія и пророщенныя разъ въ 5, а лежалыя въ 15 разъ слабѣе клещевины.

<sup>1)</sup> Кислоты какъ бы являются катализаторами второго порядка: катали-  
заторъ для катализатора.

ТАБЛИЦА 2.

*Linaria reticulata.*

	‰ взятаго съ- мени отъ вѣса масла.	‰ $\text{H}_2\text{SO}_4^{1/20 \text{ н.}}$	‰ $\text{H}_2\text{O}$ .	Черезъ сколько дней сдѣлано опредѣленіе.	‰ найденныхъ свободн. жирн. кислотъ.
1) Съмена не промыты.	20	60	20	39 час. 7 дней	59,1 95,03
2) Съмена проращивались 4 дня.	5	20	15	7 14 25	81,7 92,08 95,09
3) Съмена не пророщенныя.	5	20	20	8 14 28	31,6 42,8 66,9
4) Съмена настаивались съ водой и сушились снова.	5	20	15	9 18 20 27 37	59,2 77,9 85,9 90,0 92,05
5) Съмена только промыты.	5	20	15	4 9 16 26 35	44,7 68,8 73,1 88,9 92,6
6) Съмена проросли 5 дней.	2	6 » 9 » »	4 » » » »	8 12 15 19 28	48,7 58,1 63,4 67,07 74,9
7) Мука, полученная послѣ экстракціи сърнымъ эфиромъ.	9,5	40	10	6 22	62,0 93,7

Съмена слабѣ клецевина разъ въ 5, а пророщенныя раза въ  $2\frac{1}{2}$ .

Т а б л и ц а 3.

*Linaria vulgaris.*

	% ввѣтаго сѣ- мени отъ вѣса масла.	% $H_2SO_4$ $\frac{1}{20}$ н. (или уксушной $\frac{1}{20}$ н.).	% $H_2O$ .	Черезъ сколько дней сдѣлано опредѣленіе.	% найденныхъ свободн. жирн. кислотъ.
1) а) сѣмена безъ крылы- шекъ.	46,7	уксусн. кисл. $\frac{1}{20}$ 46,7	20	39 час. 4 дня.	66 72,4
б) продолженіе опыта. Взяты жирн. кислоты въ 72,4%.	30	70		2 5	86,7 90,1
2) Сѣмена съ крылышками.	25	$H_2SO_4$ $\frac{1}{20}$ н. 62,5	56	3 4 8 17	38,5 75,5 91,3 90,53
3) Сѣмена съ крылышками.	10	30	40	14 $\frac{1}{2}$ , 21	90,2 93,4
4) Сѣмена безъ крылышекъ.	2	10 20 40	10	11 18 26 32 47	30,96 42,7 51,5 54,2 55,0
5) Сѣмена плохо проросшія (18 дней).	5	20	20	10 17	63,4 76,5
6) Сѣмена проросли 4 дня.	25	62	37,5	4 12	91,7 92,96

Сѣмена этой льнянки раза въ  $4\frac{1}{2}$  слабѣе клещевины, а про-  
рощенные раза въ  $2-2\frac{1}{2}$ .

Проростаніе идетъ плохо.



ТАБЛИЦА 4.

Linaria purpurea (и Lin. purpur. Hendersoni).

	% съещи.	% $H_2SO_4^{1/20}$ н.	% воды.	Черезъ сколько дней (часовъ) сдѣлано опредѣ- леніе.	% найденныхъ свободн. жирн. кислотъ.
1. Lin. purp. не пророщенная.	10	15 » $17\frac{1}{2}$ » »	20 » $37\frac{1}{2}$ » »	44 час. 3 дня 4 6 10	86,95 92,8 95,5 96,6 95,8
2. Lin. purp. не пророщенная.	5	20 » » » 23 » »	15 27 » » 39 » »	23 час. 46 » 3 дня 4 6 8 10	61,9 80,8 89,4 91,4 94,8 96,1 95,7
3. Lin. purpurea Hendersoni.	2	8 » » » » 12 » » » » » » » »	8 » » » » 24 » » » » » » » »	10 час. 1 д. $1\frac{1}{2}$ д. 2 $2\frac{1}{2}$ $3\frac{1}{2}$ 6 $8\frac{1}{2}$ 12 17 19 22 24	17,8 32,2 39,0 44,0 48,0 55,4 67,1 76,7 83,6 88,3 90,2 91,0 94,2
4. Lin. purp. новаго урожая (отобранная) опытъ че- резъ $3\frac{1}{2}$ мѣсяца послѣ сбора.	2	$25\frac{0}{0}$ Вг-мас- ляной кислот. $\frac{1}{20}$ н.	25	1 4 *) 8 10	41,0 67,6 81,7 84,3
5. Lin. purpur. пророщенная.	2	8 » 12 » » » » »	8 » 28 » » » » »	1 2 5 6 8 10 13	44,0 53,8 78,5 81,2 86,6 91,6 93,5
6. Lin. purpur. пророщенная.	1,25	6 $12,5$ » 10	18 » » 20	1 2 3 4 5 10 15 22 27 44	40,0 50,9 56,0 59,4 63,0 73,6 78,6 83,7 85,5 89,3

\*) Только что собранныя на 4 день дали  $72,6\frac{0}{0}$ .

*Linaria purpurea Hendersoni* по рослости и виду растенія нѣсколько отличается отъ *Lin. purp.*, приобретенной у Тиле въ Берлинѣ и иначе не обозначенной.

Вслѣдствіе большей сравнительно величины сѣмянъ проращиваніе наступаетъ не ранѣе, какъ на 5-й день. Свѣжая или пророщенная по силѣ дѣйствія она можетъ быть приравнена клещевинѣ. Устойчивость же заключеннаго въ ея сѣменахъ фермента, въ сравненіи съ липазой клещевины, даетъ ей большія преимущества.

#### Чистотѣль (*Chelidonium majus*).

Относительная особенность сѣмянъ этого растенія заключается въ томъ, что добавлять растворимыхъ кислотъ нѣтъ надобности: процессъ гидролиза жировъ идетъ нормально и въ ихъ отсутствіи потому что, какъ надо полагать, растеніе довольствуется запасомъ тѣхъ растворимыхъ кислотъ, которыя или имѣются въ сѣменахъ, или образуются въ присутствіи воды насчетъ какихъ то соединений немаслянистой части ихъ.

Кислоты большой концентраціи, какъ напр.  $\frac{1}{8}$  норм., убиваютъ ферментъ, но зато въ предѣлахъ  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$  норм. измѣненіе количества ихъ отъ 25% до 100% отъ вѣса жира мало отражается на выходахъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. Для клещевины же вліяніе этого фактора чрезвычайно сильно.

Optimum количества потребной воды здѣсь тоже иной, чѣмъ для клещевины. Всего же интереснѣе, что при клещевинѣ съ 1—0,5% сѣмени не удается довести процессъ далѣе, какъ до 66—62% <sup>1)</sup>; чистотѣль же при затратѣ 0,5—0,3% сѣмени отъ вѣса масла позволяетъ провести реакцію выше, чѣмъ до 90% (см. примѣры).

Что въ *Chelidonium majus* (а вмѣстѣ съ тѣмъ и въ представителяхъ рода *Linaria* <sup>1)</sup>) содержится липаза, отличная отъ липазы клещевины, подтверждается еще и слѣдующими случаями:

1) Коровье масло, по опытамъ Коннштейна, Гойера и Вюртенбѣрга <sup>2)</sup>, удалось разложить при помощи клещевиннаго сѣмени только до 67%; при чистотѣлѣ легко получается 95,7%.

2) Кокосовое масло разложено было дѣйствіемъ клещевины до 91,6%; непрореагировавшая часть выдѣлена и обработана 20%

<sup>1)</sup> И тотъ и другія принадлежать сѣверной флорѣ.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 1902, 3988.

истотѣла. Получено разложеніе въ 92,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. На отдѣльномъ опытѣ было найдено, что при затратѣ 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сѣмени глицеридъ лауриновой кислоты разложился до 91<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, а глицеридъ каприловой при затратѣ 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сѣмени до 78,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

3) Глицеридъ себаценовой кислоты легко разложенъ до 73,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, тогда какъ клещевина совершенно на него не дѣйствуетъ.

4) Гликолевый эфиръ жирныхъ кислотъ изъ хлопчатниковаго масла разложенъ до 86,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>—клещевина совсѣмъ его не разлагаетъ.

5) Эритритовый эфиръ изъ тѣхъ же жирныхъ кислотъ чистотѣломъ едва разлагается до 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, тогда какъ клещевиной легко выше, чѣмъ до 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

6) Сверхъ этихъ отличій еще надобно указать на отношеніе къ затиранию и проращиванию.

Въ клещевинѣ ферментъ находится въ свободномъ, дѣятельномъ состояніи <sup>1)</sup>, (а не цитогенномъ) и ни затираніе его, ни проращиваніе ничего поэтому не прибавляютъ; при чистотѣлѣ же происходятъ липазой такія измѣненія, которыя заставляютъ оставить мысль, что болѣе медленный темпъ реакціи (тоже и для *Linaria purp.*) обусловленъ меньшимъ сравнительно съ клещевиной содержаніемъ фермента. Скорѣе всего, какъ уже высказано раньше, причина лежитъ въ отличіи липазы клещевины отъ липазы нашихъ сѣверныхъ растений. Можно бы, разумѣется, предположить, что и тутъ и тамъ энзимъ одинъ и тотъ же, но въ различныхъ состояніяхъ; проще однако смотрѣть на нихъ, какъ на два вещества, не идентичныя между собою.

Коннштейнъ, Гойеръ и Вюртенбергъ утверждали, что ферментъ не расщепляетъ глицеридовъ низшихъ жирныхъ кислотъ вслѣдствіе того, что не въ силахъ разрушить болѣе прочной связи между атомами въ этомъ случаѣ; связь же спиртоваго и кислотнаго остатковъ для высшихъ гомологовъ кислотъ, какъ менѣе прочную, легко удается ферменту нарушить, конечно, если глицеридъ доступенъ дѣйствію его, т. е. при данныхъ условіяхъ температуры жидокъ или находится въ растворѣ какой-либо нейтральной для фермента жидкости.

Мы однако видѣли на примѣрахъ: коровьяго и кокосоваго масла, глицеридовъ лауриновой, каприловой и, какъ я покажу дальше (при клещевинѣ), масляной кислоты—что такой взглядъ совсѣмъ не правиленъ. Большая или меньшая полнота реакціи

<sup>1)</sup> Ibid.



опредѣляется свойствами образующихся свободныхъ кислотъ, обнаруживаемыми ими по отношенію къ ферменту <sup>1)</sup> и ихъ растворимостью въ водѣ.

Интересно также и то, что многоатомные спирты: глицеринъ, глицоль, эритритъ, маннитъ и др. съ жирными кислотами даютъ сочетанія, легко ферментомъ нашимъ расщепляемыя, спирты же одноатомные большею частью являются для него ядомъ, по мѣрѣ уменьшенія растворимости спирта въ водѣ, т. е. идя отъ низшихъ членовъ гомологическаго ряда къ высшимъ, ядовитыя свойства его падаютъ, и потому, напр., амиловый эфиръ олеиновой кислоты, хотя немного, но разлагается, а спермацетъ удалось расщепить почти наполовину.

Природа кислотъ отзывается болѣе существенно: глицериды циклическихъ кислотъ, напр., бензойной, нафтенowych не поддаются дѣйствію фермента совершенно.

Липазы въ сѣменахъ чистотѣла разъ въ 400—500 болѣе, чѣмъ его необходимо, чтобъ разложить все содержащееся въ нихъ масло. 1 ч. сѣмени въ состояніи разложить болѣе 180 ч. масла, а 1 ч. жмыха (лишеннаго вполнѣ масла, но съ оболочками) болѣе 300 частей,

Таблица 5. *Chelidonium majus*.

10 ‰	сѣмени черезъ	2 дня дали разложеніе =	92,1‰
	»	»	»
	»	»	»
5 ‰	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
3 1/2 ‰ (a)	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
3 1/2 ‰ (b)	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
3 1/2 ‰ (c)	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»
3 1/2 ‰ (d)	»	»	»
	»	»	»
	»	»	»

<sup>1)</sup> Напр. ядовитость (циклическія кислоты).

<sup>2)</sup> Опыты *b*, *c*, *d* произведены съ лежалымъ сѣменемъ. Разницы въ цифрахъ обусловлены болѣе или менѣе благоприятно выбраннымъ отношеніемъ взятыхъ количествъ масла и растворимыхъ кислотъ и концентраціей послѣднихъ.

2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> съмени.			
Опытъ 1.	2.	3.	
Съмена свѣжія при со- дѣйствіи H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Съмена свѣжія при со- дѣйствіи HCl.	Съмена свѣжія при со- дѣйствіи Вг-масляной к.	
Черезъ 11 д.—75,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Черезъ 5 д.—63,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Черезъ 5 д.—65,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
» 28 »—91,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	» 7 »—72,9	» 7 »—75,6	
	» 10 »—81,7	» 11 »—87,4	
	» 16 »—89,7	» 13 »—90,0	
	» 20 »—90,6	» 15 »—91,03	
4.	5.	6.	7.
Съмена замоченныя 4 дня.	Съмена замочен. 11 дн.	Заторъ 2 дня.	Заторъ 4 дня.
Чер. 3 д.—57,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Чер. 2 д.—60,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Чер. 2 д.—62,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Чер. 3 д.—67,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
» 5 «—66,2	» 4 «—73,3	» 3 »—70,4	» 8 «—85,7
	12 «—86,8	» 5 »—81,4	
		» 7 »—86,2	
		» 10 »—90,0	

1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> съмени.	
1.	2.
Съмена свѣжія.	Съмена лежалыя.
Черезъ 4 дн.—48,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Черезъ 10 дн.—52,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
» 10 »—73,8	» 20 »—79,1
» 17 »—83,1	» 28 »—82,2
» 24 »—88,2	
» 31 »—92,8	
» 52 »—93,8	

1 <sup>0</sup> / <sub>2</sub> съмени.	
1.	2.
Съмена свѣжія.	Съмена лежалыя <sup>1)</sup> .
Черезъ 5 дн.—38,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Черезъ 11 дн.—31,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
» 11 »—58,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	» 15 «—36,9
» 18 »—68,2	» 55 «—68,8
» 26 »—74,3	» 68 »—71,5
» 32 »—78,2	» 80 »—79,4
» 40 »—81,2	» 136 »—84,04
» 48 »—82,7	» 150 »—91,4

Изъ опыта 2-го съ 0,5% видно, что реакція отъ дѣйствія про-  
дуктовъ реакціи не прекращается.

<sup>1)</sup> Соответствуютъ 0,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> свѣжихъ.

Клещевина (*Ricinus communis*, major и др.).

При употребленіи 0,5% сѣмени реакціи не пошла далѣе 62%; при 1% она остановилась на 66—67%. Даже опытъ съ 20 килограмнаго масла не далъ болѣе и только удаливъ глицериновую воду и замѣнивъ ее свѣжимъ растворомъ кислоты въ  $\frac{1}{100}$  норм., дошли до разложенія въ 83,3%. Здѣсь опять реакція остановилась.

Замѣчательно, между прочимъ, что при работѣ съ большими массами реакція идетъ гораздо скорѣе. Такъ въ опытѣ съ 20 кил. для достиженія того же конечнаго разложенія, что и при навѣскѣ въ 30 гр., нужно было времени въ  $3\frac{1}{2}$  раза менѣе (вмѣсто 27 дней всего  $7\frac{1}{4}$ ).

Впослѣдствіи я укажу истинную причину этого факта.

Заводская практика, такимъ образомъ, поставлена въ наивыгоднѣйшія условія, сравнительно съ лабораторіей.

По отношенію твердыхъ жировъ найдено, что они прекращаютъ быть разложены, если добавлять постепенно извѣстное количество нефтянаго эфира или какого-либо другого погона нефти. Такъ, говяжье сало при употребленіи 10% клещевиннаго сѣмени черезъ сутки уже дало 94,4% свободныхъ жирн. кислотъ. Свиное сало, при затратѣ 8,3% сѣмени, черезъ сутки же разложено до 90,5%.

Цѣлый рядъ наблюденій <sup>1)</sup> надъ различнаго рода растворимыми кислотами показалъ слѣдующее:

1) Концентраціи выше  $\frac{1}{10}$  прекращаютъ реакцію или значительно ослабляютъ дѣйствіе фермента.

2) Щавелевая, каприловая, капроновая даютъ очень слабое разложеніе; зато обѣ послѣднія, если ихъ растворить предварительно въ маслѣ (брали до 7% отъ вѣса масла), не только не препятствуютъ процессу, а даже замѣтно ускоряютъ.

3) Кислоты: синильная, фосфорная, азотная убиваютъ ферментъ, но фтористоводородная кислота не является ядомъ.

4) Амидокислоты: аспарагинъ, аланинъ, гликоколь и др. не вызываютъ разложенія.

5) При такихъ слабыхъ разведеніяхъ, какъ  $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{100}$  норм., а тѣмъ болѣе  $\frac{1}{200}$  норм., слѣдуетъ предположить полную диссоціацію кислотъ и потому заранѣе ожидать, по крайней мѣрѣ для боль-

<sup>1)</sup> Выгоднѣе всего работать съ 2% сѣмени (безъ шелухи).



\*) 1 вѣсовая часть сѣмянъ клещевины безъ оболочекъ отвѣчаетъ 1,34—1,43 ч. сѣмянъ съ оболочкой.

	Ч Е Р Е З Ъ								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сѣмени 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> :									
<i>Linaria purpurea</i> Hender- soni . . . . .	32,2	44	55,4	55,4	(62,3	67,1		76,7	76
<i>Linaria purpurea</i> проро- щенная . . . . .	44	53,8		(70,2)	78,5	81,2		86,6	
<i>Lin. purpur.</i> новаго уро- жая (съ броммасляной кислотой) . . . . .	41			73,0 67,6				81,7	
Чистотѣль (HCl $\frac{1}{100}$ н.) .					63,8		72,9		
Чистотѣль (броммасляная кислота) . . . . .					65,3		75,6		
Чистотѣль (явтарная кис- лота) . . . . .					70,0				
Чистотѣль пророщенный (броммасляная кислота).		60,5		73,3					
Чистотѣль (HCl) . . . . .		62,1	70,4		81,4		86,2		
«Заторъ» (изомасл. к-та) .			67,0					85,7	
Клещевинное сѣмя безъ оболочекъ *):									
HCl $\frac{1}{100}$ н. 25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .		63,1		65,03			(71,6)		76
HCl $\frac{1}{100}$ н. 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .		75,3		84,1			87,9		90
HCl $\frac{1}{100}$ н. 100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .		65,1							79
Броммасляная кислота . . .	75,3	81,4							
Броммасляная кислота . . .	76,47	86,5		90,1				91,8	
	1	2	3	4	5	6	7	8	54
Сѣмени 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> :									
<i>Linaria purpurea</i> проро- щенная . . . . .		50,9		59,4					
Клещевина; опытъ съ 20 кил. масла . . . . .				44,6				67,8	
Чистотѣль . . . . .				48,3					
Сѣмени 0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> :									
Клещевина . . . . .									51
Чистотѣль: своего сбора . . . . .					38,3				ло.
покупной. . . . .									

\*) 1 въсовая часть сѣмянъ клещевины безъ оболочекъ

шинства кислотъ, сходныхъ чиселъ разложенія; и, дѣйствительно, это оправдывается <sup>1)</sup>).

Найдено для концентрацій  $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{80}$  норм. (HCl  $\frac{1}{100}$  норм. <sup>2)</sup>):

Таблица 6.

	Лимонная кислота.	Винная кис- лота.	Молочная кислота.	Фосфорная кислота.	Малоновая кислота.
Черезъ 1 д.	48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	36 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	44,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	34,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	63,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 2 „	60,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	45,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	58,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—
	Масляная кислота.	Валеріановая кислота.	Хлоруксусная кислота.	Изомасляная кислота.	Янтарная кислота.
Черезъ 1 д.	72,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	61,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	72,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	75,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 2 „	78,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	73,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	76,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	77,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	Норм. бром- масляная кис.	Соляная кис- лота.	Пропіоновая кислота.	Щавелевая кислота.	
Черезъ 1 д.	75,3—76,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	
„ 2 „	81,4—86,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	75,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	67,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

Наиболѣе пригодной для дѣла является такимъ образомъ нормальная броммасляная кислота; HCl находится также въ числѣ кислотъ, стоящихъ близко къ броммасляной.

Для большей части кислотъ (при равной концентраціи) оптимальное количество ихъ по отношенію ко взятому маслу лежить около одного общаго имъ всѣмъ предѣла, что можно принять за намекъ на существованіе химическаго взаимодѣйствія между энзимомъ и употребляемой кислотой—къ этому выводу пришелъ и Гойеръ.

CO<sub>2</sub> при значительныхъ давленіяхъ, напр. въ 8 атмосферъ, обнаруживаетъ по отношенію къ ферменту почти то же дѣйствіе, какъ и слабые растворы перечисленныхъ кислотъ, и, слѣдовательно, въ клеткахъ организма (гдѣ тоже имѣются большія давленія) она вполне ихъ въ состояніи замѣнить.

Одна часть сѣмени клещевины, лишеннаго оболочекъ, въ состояніи разложить 125 ч. жира, а 1 часть лишеннаго вполне масла пшеницы (муки) 375 частей. Слѣдующая таблица 7 довольно удобна для того, чтобъ сравнить, какъ идетъ процессъ при употребленіи сѣмянъ разныхъ растений въ томъ случаѣ, когда употребляютъ возможный практически минимумъ катализатора. Нужно еще замѣтить, что кромѣ того необходимо подобрать подходящій матеріалъ, ка-

<sup>1)</sup> Гойеръ думаетъ иначе. Berl. Ber. 1904. 1446.

<sup>2)</sup> Уксусная и муравьиная кислота даютъ разложеніе тоже въ предѣлахъ 70—80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ibid.



кимъ я считаю оливковое масло, потому что образующіяся при реакціи свободныя жирныя кислоты изъ него имѣютъ консистенцію коровьяго масла и съ водой образуютъ густое молоко. Въ такой средѣ ферментъ работаетъ вполне нормально.

Продукты реакціи: жирныя кислоты и глицеринъ требуютъ предварительной очистки отъ примѣсей. Первые отдѣлить отъ мякоти сѣмени трудно развѣ лишь съ той точки зрѣнія, что для этого требуются болѣе или менѣе сложныя механическія приспособленія—трудность эта, надобно сказать, не при всѣхъ сѣменахъ одинакова <sup>1)</sup>; очистка же глицерина является задачей пока разрѣшенной не вполне удовлетворительно. Если загрязненіе жирныхъ кислотъ выражается въ доляхъ процента и не зависитъ отъ количества употребленнаго для реакціи сѣмени, то, наоборотъ, чистота глицерина всецѣло обусловливается послѣднимъ. Такъ при расходованіи 7% сѣмени смѣсь спирта и эфира выдѣлила изъ сырого глицерина 4,34% примѣсей (содержащихъ 9,4% азота), а при употребленіи 1% сѣмени около 0,7%.

Извѣстная часть примѣсей удаляется изъ растворовъ осажденіемъ известковой или баритовой водой, основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ или растворомъ таннина и др. дубильныхъ веществъ; для удаленія же остальнаго количества ихъ до сихъ поръ средствъ не найдено.

Трудность рѣшенія вопроса химическимъ путемъ повела технику по другому направленію: къ выдѣленію такъ наз. цитоплазмы или «фермента» средствами чисто механическими. Принципъ, положенный въ основаніе метода, заключается въ отмучиваніи при помощи маселъ или смѣси нейтральныхъ растворителей, не вредящихъ ферменту, однихъ частей бѣлка сѣмени отъ другихъ.

Предложено также способъ «обогащенія фермента» путемъ извлеченія изъ сѣмени веществъ, растворимыхъ въ водѣ и водномъ растворѣ глицерина, до употребленія его въ дѣло.

Мнѣ же кажется, что вопросъ возможно рѣшить, примѣняя повторныя перегонки или кристаллизаціей (внося въ сырой продуктъ или перегонъ готовый кристаллъ).

Очень замѣтное дѣйствіе обнаружено было мною послѣ обработки жмыха пепсиномъ, трипсиномъ и т. д., но пока еще работа въ этомъ направленіи не закончена.

Обычныя средства, примѣняемыя для осажденія бѣлковъ и алка-

---

<sup>1)</sup> Къ сожалѣнію хуже всего дѣло обстоитъ какъ разъ съ клецвиной.

ловидовъ:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2 + \text{KJ}$ , молибденовая кислота,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и др. въ сыромъ глицеринѣ никакого осадка не вызываютъ <sup>1)</sup>.

До сихъ поръ въ литературѣ нѣтъ указаній и на то: идетъ ли гидролизъ жировъ при дѣйствіи липазы, какъ всѣ каталитическія реакціи, сообразно правилу, выражаемому формулой Вильгельми  $\frac{1}{6} \lg \frac{A}{A-x} = \text{Const.}$ , опредѣляющему теченіе процесса при мономолекулярныхъ реакціяхъ.

Но прежде, чѣмъ перейти къ этому, я долженъ указать на слѣдующее:

Сокъ панкреатической железы въ присутствіи желчи въ состояніи производить непрерывное расщепленіе жировъ безъ добавокъ щелочей; и нѣтъ никакого основанія думать, чтобъ при стеапсинѣ процессъ не подчинялся той же законности, что и при липазѣ, разъ такая была бы найдена.

Равныя количества оливковаго масла, вытяжки изъ панкреатической железы <sup>2)</sup> и желчи дали:

Черезъ 4 дня разложеніе въ 60,8°/о			
«	9	«	« 64,3
«	23	«	« 76,0
«	32	«	« 81,5
«	43	«	« 86,5

Необходимо сначала установить два большой важности факта: идетъ ли реакція до конца или нѣтъ и обратима ли она?

Что реакція необратима доказано было мною отдѣльными опытами <sup>3)</sup> надъ клещевиннымъ сѣменемъ (съ 1% его). Между прочимъ опытъ 2-й съ 0,5% сѣмени чистотѣла тоже говоритъ въ пользу правильности такого результата.

Прежде же, чѣмъ перейти къ первой части этого вопроса, посмотримъ, какое вліяніе оказываютъ продукты реакціи и какъ возможно его ослабить.

Опыты съ 1% клещевиннаго сѣмени въ большомъ масштабѣ (20 кил. масла) показали, что если удалить, когда наступаетъ остановка процесса, глицериновую воду и замѣнить ее подкисленной

<sup>1)</sup> Методъ Жукова опредѣленія глицерина не далъ удовлетворительныхъ результатовъ.

<sup>2)</sup> Довольно слабыя.

<sup>3)</sup> Не привожу ихъ, чтобъ не отклоняться слишкомъ въ сторону. Ulzer und Klimont. Allgemeine und physiolog. Chemie der Fette. Berlin 1906, 271.

свѣжей водой, то реакція идетъ дальше. Устранить вліяніе глицерина, слѣд. очень легко.

Устраненіе же вліянія образующихся свободныхъ жирныхъ кислотъ уже труднѣе, но все же возможно. Для этого надобно слѣдывать новыя задачи сѣмени, и лучше, удаливъ предварительно отработавшееся. Такъ напр.:

1) Взята смѣсь 1 ч. бутирина и 7,5 ч. жирныхъ кислотъ изъ оливкового масла и обработана 6% клещевиннаго сѣмени въ присутствіи 6 ч.  $\text{HCl}$   $1/_{100}$  норм.

Черезъ 2 часа	найдено	72,9%	свободныхъ	жирныхъ	кислотъ.
» 3 дня	»	82,7%	»	»	»
» 6 дней	»	83,6%	»	»	»

Затѣмъ жирныя кислоты выдѣлены и задано въ нихъ около 10% свѣжаго сѣмени. Сейчасъ же найдено 82,1% свободныхъ жирныхъ кислотъ; черезъ 3 дня 96,8%.

Вмѣстѣ съ тѣмъ мы видимъ, что бутиринъ дѣйствительно разлагается, а реакцію затрудняетъ освобождающаяся масляная кислота.

2) Льняное масло при дѣйствіи 1% сѣмени разложено до 83,3%. Жирныя кислоты эти обработана снова 2% свѣжаго сѣмени и дали черезъ 3 дня разложеніе 90,3%, черезъ 7 дней—93,5%, черезъ 13—94,7%.

Кислоты въ 94,7% выдѣлены и снова обработаны 6% сѣмени: черезъ день было 96,8%; черезъ 3 дня 96,5%.

Еще разъ выдѣлены кислоты и обработаны 10% сѣмени, но цифра разложенія болѣе не измѣнилась.

3) Болѣе доброкачественное маковое масло дало послѣ обработки 1% чистотѣла жирныя кислоты въ 82,9% и эти послѣднія повторной обработкой 17% сѣмени дали: черезъ сутки 93,3%; черезъ 2—96,4%, черезъ 3—98,8%, черезъ 5—98,8%.

4) Говяжье сало при первой обработкѣ 10% клещевиннаго сѣмени дало 94,7% свод. жирн. кислотъ; не удаляя стараго сѣмени, а промывъ только получающуюся кашицеобразную массу <sup>1)</sup> нѣсколько разъ водой, добавили вновь 10% сѣмени: черезъ сутки было разложено: 98,7%; черезъ 2—98,76%.

5) Жирныя кислоты изъ оливкового масла въ 86,7% обработаны 6% клещевиннаго сѣмени + 34% броммасляной кислоты въ  $1/_{40}$  н растворѣ. Черезъ 2 дня разложеніе было = 98,77%. 30 грам. этихъ

<sup>1)</sup> Прибавлено нефтяного эфира.



жирныхъ кислотъ  $+ 6$  гр. сѣмени чистотѣла  $+ 10$  к. с. Вг-масляной кислоты  $1/_{40}$  норм. Черезъ сутки найдено  $98,1\%$ ; черезъ 5— $99,8\%$ , черезъ 7— $99,8\%$ .

Черезъ 25 дней сдѣлано опредѣленіе вѣсовымъ путемъ: изъ отношенія числа кубическихъ сантиметровъ  $1/2$  норм. раствора КОН, идущихъ на 1 граммъ полученнаго продукта реакціи (прямо или послѣ кипяченія его съ содой и выдѣленія затѣмъ уже свободныхъ кислотъ <sup>1)</sup>) и на 1 гр. жирныхъ кислотъ, выдѣляемыхъ послѣ очень тщательнаго обмыливанія продукта ѣдкимъ кали, найдено разложение  $= 99,06\%$ .

6) Свѣжее свиное сало, лично мною вытопленное, разложено до  $99,73\%$ . Дней черезъ 20 отъ начала опыта вѣсовое опредѣленіе дало  $98,8\%$ .

7) Жирныя кислоты изъ оливковаго масла въ  $91,4\%$  (получены обработкой масла  $0,5\%$  чистотѣла)  $+ 10\%$  обезмасляннаго сѣмени чистотѣла  $+ 40\%$  НСІ  $1/_{40}$  н. Вѣсовое опредѣленіе дало черезъ 3 сутокъ  $99,3\%$  свободныхъ жирныхъ кислотъ; черезъ 7 сутокъ— $98,7\%$ .

8) Свѣжее говяжье сало послѣ одной повторной обработки цифру  $99,4\%$ ; позднѣе 4 днями  $99,1\%$ .

9) Миндальное масло, полученное извлеченіемъ изъ сладкаго миндаля при помощи перколятора, послѣ одной повторной обработки ( $10\%$  сѣмени) дало  $99,13\%$ .

Приведенныхъ опытовъ вполне достаточно, чтобъ убѣдиться, что въ среднемъ предѣлы достигаемаго разложенія лежатъ около цифры  $99,0\%$ . Замѣчаемое же съ теченіемъ времени паденіе содержанія свободныхъ жирныхъ кислотъ происходитъ не вслѣдствіе обратной реакціи, а оттого, что кислоты вступаютъ въ взаимодействіе съ какими-то продуктами разложенія азотистыхъ веществъ, имѣющими основной характеръ.

Такъ: 1) стопроцентныя жирныя кислоты, обработанныя  $7\%$  сѣмени, дали черезъ 20 дней содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ въ  $98,53\%$ . 2) 47 гр. стопроцентныхъ жирныхъ кислотъ  $+ 2$  гр. совершенно обезмасляннаго экстракціей сѣрнымъ эфиромъ сѣмени клещевины  $+ 20$  к. с. Вг-масляной кислоты  $1/_{60}$  н. Черезъ 2 дня вѣсовое опредѣленіе (съ обмыливаніемъ содой) дало  $99,3\%$  свободныхъ жирныхъ кислотъ. Черезъ 5 дней было  $99,4\%$ .

<sup>1)</sup> Обмыливаніе содой не увеличиваетъ выходовъ, какъ показали многіе опыты.

Итакъ, въ самомъ лучшемъ случаѣ мы не въ состояніи получить цифръ, бѣльшихъ 99,3—99,4, а слѣд-  
степень достигаемаго мною въ среднемъ разложе-  
нія весьма близка къ своему идеалу.

Въ частныхъ же случаяхъ она даже переходитъ предѣлъ, но это обусловлено тѣмъ, что примѣненъ былъ не вѣсовой способъ, а объемный, о которомъ я сообщалъ раньше <sup>1)</sup>.

Это, полагаю, достаточно, чтобъ считать вопросъ о томъ: идетъ ли реакція до конца, или нѣтъ—исчерпаннымъ.

Теперь намъ предстоитъ рѣшить слѣдующее: если реакція не обратима и идетъ до конца, то правило Вильгельми должно оправдаться и на нашемъ случаѣ. Тѣмъ болѣе, что нѣтъ никакого основанія думать, будто нашъ энзиматическій процессъ составляетъ исключеніе изъ общаго правила. Существуетъ, правда, особенность, заключающаяся въ нерастворимости липазы во всѣхъ испытанныхъ растворителяхъ, но едва ли въ силу этого липаза стоитъ особнякомъ среди другихъ энзимъ.

Многочисленные опыты, произведенные мною до сихъ поръ, не оправдали такой надежды: подстановка получаемыхъ чиселъ въ формулу  $\frac{1}{\theta} \lg \left( \frac{A}{A-x} \right) = \text{Const}$  давала весьма пестрыя картины. Константы для начала, середины и конца наблюденій оказывались переменными и правильность въ этой измѣнчивости ихъ не прослѣжена.

Въ настоящую минуту однако вполне выяснилось, что опыты съ малыми количествами не могутъ дать правильныхъ выводовъ, такъ какъ вліяніе внѣшнихъ условій совершенно измѣняетъ теченіе процесса.

Наиболѣе простой способъ прослѣдить реакцію въ полной чистотѣ—это предпринять работу съ большими массами матеріаловъ.

Въ самомъ дѣлѣ:

Опытъ I. Взято 50 килограммъ подсолнечнаго масла + 7% клещевиннаго сѣмени (лишеннаго оболочекъ) + 68%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\frac{1}{20}$  н.

Константа изъ 5-го опыта = 0,0253.

$A = 100$ .

---

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 1903 г. и Chemische Revue f. Fett- und Harz-Industrie, 1904.

Найдено разложение:		По формулѣ $\frac{1}{9} \lg \frac{A}{A-x} = Const$	
Черезъ 3 часа	25,93%	требуется:	33,0
» 5 »	44,15		48,5
» 7 »	59,57		60,7
» 9 »	70,0		70,0
» 12 »	79,89		80,0
» 14 »	85,0		84,7
» 21 »	93,91		94,0

Опытъ II. Взято 20 килогр. льняного масла + 3 гр.  $H_2SO_4$  уд. вѣса 1,84, растворенныхъ въ 5 литрахъ воды + 300 гр. клецвиеваго сѣмени въ шелухѣ безъ шелухи я считаю 1% по вѣсу масла).

Найдено разложение:		По формулѣ $\frac{1}{9} \lg \frac{A}{A-x} = Const$	
Черезъ 1 сутки	19,6%	требуется:	14,5
» 3 дня	34,7%		36,7
» 4 »	44,6		45,5
» 6 »	60,1		60,0
» 7 »	66,0		65,7
» 8 »	67,8		70,5

Константа изъ опыта черезъ 6 дней = 0,0288.

Второй опытъ, какъ и можно заранѣе было предвидѣть въ виду качества масла и неблагоприятнаго соотношенія взятаго масла и сѣмянъ—даетъ цифры, дальше отступающія отъ теоретическихъ. Надо еще замѣтить, что какъ тотъ, такъ и другой опыты производились безъ предвзятаго намѣренія выяснитъ законность; одинъ изъ нихъ продѣланъ года 3, а второй года два тому назадъ.

Но и эти два опыта вполне убѣждаютъ насъ, въ чемъ истина, еще лишній разъ подтверждаютъ идею объ общности законовъ, наблюдаемыхъ въ физиологическихъ процессахъ <sup>1)</sup>, съ законами физики и химіи. Вѣдь нѣтъ причины сомнѣваться, что стеапсинъ (въ сокѣ панкреатической железы) дастъ тѣ же результаты, что и липаза?

Если процессъ протекаетъ близко къ идеальному, то мы имѣемъ въ рукахъ доказательство нормальности созданныхъ нами для него условій и, разумѣется, наоборотъ.

Такимъ образомъ мы владѣемъ возможностью рѣшить вопросъ, правильно ли идетъ процессъ, т. е. контролировать его, а въ началѣ, напр., постановки технического производства, выработать оптимальныя условія, соответствующія данному оборудованію.

<sup>1)</sup> Какъ у растений, такъ и у животныхъ.



Только изъ опытовъ произведенныхъ en grand, опредѣляется, между прочимъ, и истинная скорость реакціи, на что мною было указано раньше.

## Объ искусственной нефти.

К. В. Харичкова.

Знаменитый синтезъ углеводородовъ по способу Сабатье и Сандерена (при посредствѣ контактной реакціи съ металлическимъ никкелемъ) изъ ацетилена и водорода, выдвигаетъ вопросъ о составѣ этихъ углеводородовъ и сходствѣ ихъ съ природною нефтью.

Для рѣшенія этого вопроса необходимо было получить достаточное количество искусственной нефти дѣйствіемъ газовой смѣси на никкелевыя стружки, помѣщенные въ длинную трубку при  $200^{\circ}$ . Опытъ этотъ былъ мною воспроизведенъ, причемъ регулированіе температуры производилось при посредствѣ масляной бани.

Но если строго придерживаться указанныхъ условій, выходъ продукта получается ничтожный. Опытъ показываетъ, что при  $300^{\circ}$  реакція идетъ болѣе энергично, причемъ въ приемникѣ сгущается черная тяжелая жидкость уд. вѣса 0,929 при  $26^{\circ}$ , въ трубкѣ же скопляется густая нелетучая смола.

Изъ 76 литровъ водорода и 25,2 литровъ ацетилена получается 2 грамма жидкаго продукта и 7 гр. смолы. Такимъ образомъ потеря — весьма значительна. Повторяя операцію 12 разъ, удалось получить количество препарата, достаточное для изслѣдованія.

Конденсатъ (искусственная нефть) представляетъ подвижную жидкость съ рѣзкимъ запахомъ, напоминающимъ продукты разложенія нефти, съ которыми она и представляетъ полную аналогію (какъ будетъ показано ниже).

Элементарный анализъ далъ слѣдующіе результаты:

I Опытъ. Навѣска 0,1226. Получено углекислоты 0,3796, воды 0,1124. Результатъ С 84,42 Н 10,11.

II Опытъ. Навѣска 0,473. Получено углекислоты 1,4242, воды 0,4202. Результатъ С 82,11 Н 9,81.

Средній результатъ:

Водорода . . . . .	9,96%	} Кислорода (по разности) 6,77%.
Углерода . . . . .	83,27%	
Сумма . . . . .	93,23%	

Присутствіе кислорода объясняется вѣроятно послѣдующимъ окисленіемъ непредѣльныхъ соединений. Дѣйствительно, склонность окисляться (осмаливаться) — весьма значительна. Искусственная нефть — вещество неоднородное, ее можно раздѣлить на фракціи путемъ дробной перегонки. При этомъ получены слѣдующіе результаты:

I фр.	до 150°	количество въ %	5 удѣльн. вѣсъ 0,825 при 25°.
II	150°—200°	» » % 14,5	» » 0,835 » 25°.
III	200°—270°	» » % 29,25	» » 0,865 » 25°.
IV	Остатокъ	» » % 50,75	» » 1,009 » 23°.

Опытъ перегонки производился въ маленькой колбочкѣ надъ 15 гр. препарата.

Остатокъ представляетъ густую черную жидкость, по цвѣту и запаху весьма схожую съ масляными остатками нефтеперегонныхъ заводовъ.

Высшій удѣльный вѣсъ фракцій искусственной нефти противъ таковыхъ же фракцій природной нефти также подтверждаетъ аналогію съ продуктами разложенія.

Фракція I, II по отбѣливаніи сѣрной кислотой и раствореніи въ эфирѣ оказались оптически недѣятельными. Этотъ фактъ не можетъ однако же служить аргументомъ въ пользу анималистической гипотезы происхожденія нефти, а доказываетъ лишь несовершенство существующихъ методовъ синтеза и наличность реакціи расщепленія наряду съ синтезомъ и полимеризаціей, подъ вліяніемъ катализатора.

Всѣ фракціи искусственной нефти обезцвѣчиваютъ марганцово-каліевую соль (въ щелочномъ растворѣ), поглощаютъ бромъ и вообще обнаруживаютъ всѣ признаки значительнаго содержанія непредѣльныхъ углеводородовъ. Кромѣ того они легко окисляются. И въ этомъ отношеніи проявляется сходство съ продуктами разложенія.

Чтобы выяснитъ послѣднее обстоятельство опредѣлены іодныя числа (по Гюбле) и коэффициенты кислотности для соотвѣствующихъ фракцій искусственной нефти и продуктовъ разложенія. Работа эта выполнена студентомъ Варшавскаго Университета г. Шпигановичемъ.

Результаты изложены въ таблицѣ.

1) Иодныя числа.

Фракція.	Иодное число продукта раз- ложенія.	Иодное число искусственной нефти.
До 150°	129	237
150°—200°	112	189
200°—270°	66	124

2) Коэффициенты кислотности.

До 150°	0,5	14,05
150°—200°	1,8	2,81
200°—270°	1,5	6,1

Послѣднія данныя объясняютъ высокій процентъ кислорода въ искусственной нефти.

## Признаки полимеризаціи въ продуктахъ контактной реакціи Сабатье и Сандерена (искусственной нефти).

К. В. ХАРИЧКОВА.

Въ сообщеніи моемъ объ искусственной нефти я показалъ, что по мѣрѣ возвышенія температуръ кипѣнія этой нефти коэффициенты кислотности убываютъ. Это обстоятельство даетъ поводъ предполагать, что самыя высшія фракціи будутъ состоятъ главнымъ образомъ изъ углеводородовъ и содержать немного окисленныхъ соединений, образующихся несомнѣнно при вторичномъ (послѣдующемъ) окисленіи непредѣльныхъ углеводородовъ при соприкосновеніи съ кислородомъ воздуха.

Предположеніе вполнѣ подтверждается данными элементарнаго анализа остатка послѣ 270°, имѣющаго, какъ сказано, большое сходство съ тяжелыми нефтяными остатками и нефтяной смолой.

Навѣска 0,0946 дала 0,0788 воды и 0,3068 углекислоты, что соответствуетъ 9,25% водорода и 88,47% углерода.

Взвѣшиваніемъ лодочки получено 0,0004=0,42% золы.

При перечисленіи на беззольное вещество получимъ:

С 88,86% Н 9,29% О (разность) 1,85%.

Средній элементарный составъ нефтяныхъ остатковъ:

С 86—87% Н 12—13% О 1—2%.



Раздѣленіе искусственной нефти на фракціи и нахожденіе въ ней углеводородовъ, близкихъ по составу къ углеводородамъ нефтяныхъ остатковъ и весьма сложныхъ, показываетъ существованіе при опытѣ многочисленныхъ и весьма разнообразныхъ реакцій уплотненія и полимеризаціи.

Есть основаніе предполагать, что этимъ реакціямъ обязана природная нефть своимъ сложнымъ составомъ и разнообразіемъ ингредиентовъ.

22 Апр. 1906 г. Г. Грозный.

Аналитическая лабораторія

Владикавк. жел. дороги.

## Объ анализѣ воды пзъ буровыхъ скважинъ Грозненскаго бассейна.

К. В. Х а р и ч к о в а.

Въ моемъ сообщеніи «Къ химіи нефтеобразовательныхъ процессовъ» <sup>1)</sup> я показалъ, что изученіе состава соляной массы воды, сопровождающей нефть, имѣетъ серьезное научное значеніе какъ одно изъ подспорій въ вопросѣ о происхожденіи нефти. Эта вода, какъ было въ свое время указано, обладаетъ многими весьма характерными особенностями, въ смыслѣ значительной концентраціи, содержанія многихъ общихъ составныхъ частей съ морской водой, а въ другихъ случаяхъ поразительнымъ сходствомъ съ водой минеральныхъ источниковъ, представляющей по теоріи Зюсса «ювелильнымъ», т. е. первозданнымъ, выдвигаемымъ нѣдрами земли веществомъ.

Къ сожалѣнію весь наличный фактическій матеріалъ по этому вопросу очень скуденъ. О Бакинскомъ напр. бассейнѣ имѣются лишь спорадическія, отрывочныя данныя. Лучше изслѣдованы бассейны Америки и Западной Европы.

Въ настоящемъ очеркѣ представляются данныя о составѣ воды Грозненскаго нефтянаго мѣсторожденія. Анализъ шести пробъ этой воды, взятыхъ изъ разныхъ пунктовъ по протяженію мѣсторожденія, выполненъ въ Грозненской лабораторіи Владикавказской желѣзной

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 1896.

дороги мною и моими сотрудниками гг. Кришкевичемъ и Хрѣновымъ.

Какъ было уже сообщено, эти воды характеризуются содержанием амміака, метиламина и др. аминовъ. Отъ Бакинскихъ рѣзко отличаются малою концентраціей и сходствомъ съ солено-щелочными водами минеральныхъ источниковъ. Результаты этихъ анализовъ изложены въ таблицахъ. Анализъ № 1 относится къ одной артезіанской скважинѣ, не дающей нефти. Вода этой скважины имѣетъ температуру 60° и вполне подходитъ къ «ювенильнымъ» водамъ по классификаціи Зюсса, равно какъ и близкія ей по составу воды остальныхъ скважинъ.

Въ числѣ всѣхъ составныхъ частей соляной массы, опредѣлявшихся обычными способами, опредѣлялись нерастворимыя въ водѣ нафтенковыя кислоты путемъ экстрагирования ихъ послѣ подкисленія нефтянымъ эфиромъ и послѣдующаго выпариванія растворителя, причемъ остатокъ взвѣшивался.

№ 1. Артезіанская буровая скважина Казбекскаго синдиката. Глубина 191 саж. 1 фт.

Удельный вѣсъ воды при 21° . . . . .	1,0035	Амміака и аминовъ сѣрноисл. . . . .	0,0576
Твердый остатокъ на 1 литръ . . . . .	3,45	Глинозема и окиси желѣза (въ	
Хлористаго натрія . . . . .	0,2510	остаткѣ послѣ прокалива-	
Углекислаго » . . . . .	1,0695	нія) . . . . .	0,016
Сѣрнистаго » . . . . .	0,1176	Кремнекислоты . . . . .	0,262
Сѣрнистаго калия . . . . .	0,001	Органическихъ веществъ (въ	
Сѣрнокислаго магнія . . . . .	0,0576	миллигр. кислорода) . . . . .	0,039
Гипса . . . . .	0,0257		

№ 2. Нефтяная скважина № 6 Петербургскаго Общества, глубина 148 саж.

Удельный вѣсъ воды . . . . .	1,0082	Углекисл. амміака и аминовъ . . . . .	0,0127
Твердый остатокъ (130) . . . . .	1,783	Кремнекислоты . . . . .	0,125
Хлористаго натрія . . . . .	0,5263	Органическихъ веществъ (въ	
Углекислаго » . . . . .	0,7946	количествѣ кислорода для	
Сѣрнистаго калия . . . . .	0,0003	окисленія). . . . .	0,33
Сѣрноватист. » . . . . .	0,00253	Глинозема и окиси желѣза (въ	
Углекислаго » . . . . .	0,125	остаткѣ послѣ прокалива-	
Углекислаго кальція . . . . .	0,038	нія). . . . .	0,0024
» магнія . . . . .	слѣды		
Нерастворим. кислотъ (наф-			
теновыхъ). . . . .	0,043		

Анализовалъ К. В. Харичковъ

№ 3. Скважина № 6 Казбекскаго синдиката, глубина 481 фт.  
 № 4. Англо-Русско-Максимовскаго Общества № 24. Глубина 240 саж.

на 1 литръ.

	№ 3.	№ 4.
Удѣльный вѣсъ (21°) . . . . .	1,0035	1,0047
Хлористаго натрія . . . . .	0,3208	0,9064
Сѣрнокислога натрія . . . . .	0,1883	0,2036
Сѣрнистаго . . . . .	—	0,0388
Углекислаго . . . . .	1,0921	0,1688
Углекислаго амміака и аминовъ . . . . .	0,0175	0,0131
Органическихъ (нафтяновыхъ) кислотъ . . . . .	0,0064	0,0736
Потеря при прокаливаніи . . . . .	0,1080	1,0242
Углекислаго кальція . . . . .	0,0196	0,0358
Общій твердый остатокъ (130°) . . . . .	1,4096	2,3544

Анализовалъ М. П. Кришкевичъ.

№ 5. Буровая скважина № 6 Англо-Русско-Максимовскаго Общества.  
 Глубина 148 саж.

№ 6. Буровая скважина № 15 наслѣдн. Максимова. Глубина 330 саж.

	№ 5.	№ 6.
Общій твердый остатокъ (130°) . . . . .	5,708	5,508
Хлористаго натрія . . . . .	0,2599	1,8771
Сѣрнокисл. . . . .	1,2073	0,0632
Углекислаго . . . . .	3,5107	2,7523
Хлористаго калия . . . . .	0,0025	—
Углекислаго кальція . . . . .	0,0162	0,1786
Углекислаго амміака и аминовъ . . . . .	0,0168	0,004
Углекислой закиси желѣза . . . . .	0,0051	0,001
Кремнекислоты . . . . .	0,0108	0,0106
Нерастворимыхъ органич. кислотъ . . . . .	0,3	—
Органическихъ веществъ (потеря при прокаливаніи) . . . . .	0,1560	0,6208
Удѣльный вѣсъ . . . . .	1,0082	1,0074

Анализовалъ М. П. Хрѣновъ.

Реакція всѣхъ образцовъ воды—щелочная.



Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

### 358. О процессахъ, наблюдаемыхъ при раствореніи мѣди или ея окиси въ ѣдкомъ кали.

Г. Н. Антонова и Б. В. Малышева.

При дѣйствіи расплавленной щелочи въ присутствіи воздуха на металлическую мѣдь, послѣдняя переходитъ въ растворъ съ синимъ цвѣтомъ; то же наблюдается при дѣйствіи окиси мѣди на расплавленную щелочь; данныя, относящіяся къ этому вопросу, мы находимъ въ работѣ Ходнева <sup>1)</sup>, который, между прочимъ, говоритъ слѣдующее: «мѣдь окисляется сперва на счетъ воды, содержащейся въ щелочи въ закись, которая при дѣйствіи воздуха переходитъ въ окись, такъ какъ безъ доступа воздуха получается не окись, а закись». Отношеніе окиси мѣди къ расплавленной щелочи описано также въ работѣ Крюса <sup>2)</sup>: онъ растворялъ сплавленную съ ѣдкимъ кали окись мѣди въ водѣ при 0°, при чемъ наблюдалъ, что изъ образовавшагося синяго раствора выпадаетъ осадокъ сначала оливковаго цвѣта (olivengraun), затѣмъ розовато-краснаго, переходящій постепенно въ желтый; это тѣло автору не удалось получить въ количествѣ, достаточномъ для анализа; оно даетъ, по его словамъ, реакціи высшихъ кислородныхъ соединеній и не содержитъ калия.

Авторъ считаетъ этотъ продуктъ тождественнымъ съ перекисью мѣди Броди <sup>3)</sup>, получаемую дѣйствіемъ перекиси натрія на растворы солей окиси мѣди.

Указаніе на существованіе какихъ то высшихъ кислородныхъ формъ мѣди мы находимъ въ работахъ Фреми <sup>4)</sup>. Послѣдній нашелъ, что при сплавленіи мѣди, содержащей цинкъ, съ ѣдкимъ кали и селитрой происходитъ сильная реакція, масса дѣлается бурой, а по извлеченіи водой наблюдается быстро исчезающее красно-

<sup>1)</sup> Ходневъ, J. pr. Ch. 28. 217.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 17. 2593, 1884.

<sup>3)</sup> Lond. Prog. Soc. 12. 209.—1862—115.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 12. 510.

розовое окрашиваніе; причемъ выдѣляется кислородъ и выпадаетъ безводная окись мѣди. Далѣе Фреми нашелъ, что при дѣйствіи хлорноватистоокислыхъ солей на гидратъ окиси мѣди получается красно-бурое окрашиваніе, при чемъ прибавленіе воды вызываетъ выдѣленіе  $\text{CuO}$  и  $\text{O}$  <sup>1)</sup>.

Фреми считалъ, что эти опыты доказываютъ существованіе купратовъ. (Болѣе никакихъ данныхъ въ работѣ Фреми нѣтъ. Мы бы не останавливались на этомъ вопросѣ такъ долго, если бы въ русской литературѣ намъ не попались данныя, искажающія, по недоразумѣнію, смыслъ этой статьи. Такъ у Писаржевскаго въ диссертациі, стр. 29 (167), по вопросу о высшихъ кислородныхъ соединеніяхъ мѣди, передано со словъ Д. И. Менделѣева содержаніе этой статьи, безъ цитаты на оригиналь, но съ выноскою на «Основы Химіи». Въ «Основахъ Химіи» этому вопросу отведено мѣсто въ гл. 24, прим. 6 1-го изд. 1903 г. Излагая содержаніе указанной статьи, Д. И. Менделѣевъ перевелъ *le bioxyde*, какъ перекись; между тѣмъ Фреми, по смыслу статьи, *le bioxyde* употребляетъ въ томъ же смыслѣ, что и *deutoxyde*, т. е. окись мѣди. Въ *Chimie Pelouze Fremy* окиси мѣди присвоено названіе *le deutoxyde*, а перекиси— *le peroxyde de cuivre*; въ *Encyclopédie Chimique Fremy* перекись мѣди называется *le bioxyde*, въ виду чего читающій упомянутую работу Фреми можетъ быть введенъ въ заблужденіе, думая, что онъ дѣйствительно трактуетъ о перекиси. По Д. И. Менделѣеву выходитъ, что существуетъ соединеніе высшее, чѣмъ двуокись  $\text{CuO}_2$ ; между тѣмъ Фреми говоритъ, что существуетъ соединеніе высшее

---

<sup>1)</sup> Дѣйствіе хлорноватистощелочныхъ солей на окись мѣди было изучено также Крюгеромъ <sup>1)</sup>, Крумомъ <sup>2)</sup> и Осборномъ <sup>3)</sup>. Прибавляя на холоду къ раствору бѣлильной извести азотнокислой мѣди, Крюгеръ получалъ веленый осадокъ, который черезъ нѣкоторое время становился карминово-краснымъ; авторъ считаетъ, что въ этихъ условіяхъ образуются соли мѣдной кислоты, однако вещество это столь непрочное, что его нельзя фильтровать, такъ какъ оно разлагается съ выдѣленіемъ кислорода; Крумъ и Осборнъ, дѣлая подсчетъ выдѣляющагося кислорода, заключаютъ о существованіи соединенія  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ; при чемъ Осборнъ обращаетъ вниманіе на произвольность допущенія, что щелочно-земельные окислы могутъ давать соединенія съ  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , въ которыхъ послѣднее играетъ роль кислоты. Мавровъ <sup>4)</sup> не подтвердивъ этихъ наблюденій, но нужно замѣтить, что онъ работалъ въ совершенно иныхъ условіяхъ.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 62, 445.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 55, 218.

<sup>3)</sup> Amer. Journ. of Science 32, 333, Berl. Ber. 1887. [2] 195.

<sup>4)</sup> Z. an. Ch. 23, 233.

чѣмъ окись. Менделѣевъ говоритъ: «Судя по изслѣдованіямъ Фреми должно думать, что мѣдно-поташное соединеніе содержитъ  $K_2CuO_4$ . Быть можетъ это есть соединеніе перекисей К и Cu,  $K_2O_2$  и  $CuO_2$ ». Между тѣмъ Фреми говоритъ лишь: «je n'ai pas encore pu jusqu'à présent, en faire l'étude.»

Приготавливая синій сплавъ окиси мѣди въ щелочи, мы обратили вниманіе прежде всего на то обстоятельство, что эти сплавленные массы, по обработкѣ на холоду водою и по прибавленіи кислоты, обезцвѣчиваютъ нѣкоторое количество перманганата. Мы задались цѣлью установить причины этого явленія; онѣ могли лежать прежде всего въ самой щелочи; продажные сорта ея обезцвѣчиваютъ перманганатъ; можно было бы подумать, что это зависитъ отъ присутствія органическихъ веществъ, но опытъ показалъ, что это зависитъ отъ содержанія въ продажныхъ сортахъ перекиси калия; въ этомъ мы убѣдились, расплавляя щелочъ въ струѣ водорода и давая ей остыть въ тѣхъ же условіяхъ; получалась масса, которая по нейтрализаціи кислотой не обезцвѣчивала, ни слѣда перманганата; такую щелочъ, не дѣйствующую на  $KMnO_4$ , мы затѣмъ нагрѣвали въ серебряномъ тиглѣ на бунзеновской горѣлкѣ на воздухѣ; спустя нѣкоторое время мы взяли навѣску вещества и испытывали его на  $KMnO_4$ :

2,8400 гр. щелочи обезцвѣтили 0,6 к. с. 001 норм.  $KMnO_4$ , т. е. на 1 гр. щелочи—0,2 к. с.  $KMnO_4$ .

Спустя нѣсколько часовъ опытъ далъ уже большее обезцвѣчиваніе:

3,8134 гр. щелочи обезцвѣтили 2,0 к. с.  $KMnO_4$ , т. е. 1 гр. щелочи—0,5 к. с.  $KMnO_4$ .

Масса, растворенная на холоду и нейтрализованная сѣрной кислотой, дала желтое окрашиваніе съ титаносѣрной кислотой—реакція на перекиси.

Весьма возможно, что найдя матеріалъ, благородный относительно окисленной щелочи, можно было бы перевести въ перекись и большее количество ея; серебряный же тигель подвергается дѣйствию щелочи, по извлеченіи водою наблюдается черный осадокъ, состоящій по Ходневу <sup>1)</sup> изъ  $Ag_2O$  и  $Ag$ , а въ растворѣ реакцію съ хлоридами мы серебра обнаружить не могли; однако существованіе нестойкой растворимой формы вѣроятно, такъ какъ, если пропускать черезъ расплавленную щелочъ токъ, съ серебрянымъ

<sup>1)</sup> Ходневъ, J. pr. Ch. 28. 217.



анодомъ, то выдѣляется на катодѣ серебро <sup>1)</sup>. Мы производили нагрѣваніе щелочи въ серебряномъ тиглѣ въ струѣ водорода, при чемъ оказалось, что масса никакого дѣйствія на серебро не оказываетъ. Что касается до мѣди, то опытъ намъ показалъ, что въ струѣ водорода и она оказывается совершенно благородной относительно щелочи; не замѣтно ни слѣдовъ дѣйствія, если была употреблена щелочь, предварительно расплавленная и остуженная въ струѣ водорода; если же брать щелочь, содержащую перекись, то дѣйствіе на мѣдь въ струѣ водорода сказывается въ превращеніи части ея въ мелкій порошокъ—продуктъ возстановленія образовавшейся было окиси.

Мы дѣлали опытъ въ тѣхъ же условіяхъ съ металлическимъ желѣзомъ; оно превращалось въ закись, повидимому, за счетъ воды, содержащейся въ щелочи, какъ металлъ, разлагающій воду. Мѣдь же и серебро подвергаются дѣйствію щелочи лишь благодаря присутствію перекиси, а не разлагаютъ воду, какъ это думалъ Ходневъ.

Въ виду указанныхъ окислительныхъ свойствъ щелочи, казалось весьма вѣроятнымъ, что и синій сплавъ мѣди по раствореніи въ водѣ обезцвѣчиваетъ перманганатъ, благодаря присутствію высшихъ кислородныхъ формъ, что было бы въ согласіи съ данными Крюса. Но въ виду того, что  $\text{KMnO}_4$  можетъ служить реактивомъ какъ на высшія, такъ и на низшія кислородныя соединенія, то для рѣшенія вопроса нужно обратиться къ специальнымъ реакціямъ на перекиси; мы остановились на титаносѣрной кислотѣ. Исслѣдованіе показало, что синій растворъ, обезцвѣчивающій перманганатъ, не даетъ реакціи съ титаносѣрной кислотой, и вообще свойствами, могущими указать на присутствіе перекисей, не обладаетъ. Мы кипятили растворъ въ струѣ водорода и онъ продолжалъ обезцвѣчивать  $\text{KMnO}_4$ ; между тѣмъ растворъ перекисей достаточно нагрѣтъ въ струѣ водорода ничтожно короткое время, чтобы перекись была уничтожена. Мы прибавляли къ такому раствору перекиси водорода, реакція на перманганатъ исчезала. При раствореніи окиси мѣди въ щелочи реакція на  $\text{KMnO}_4$  наблюдается не всегда; производя сплавленіе нѣсколько разъ при температурѣ около  $340^\circ$ — $350^\circ$ , мы получали растворъ, не обезцвѣчивающій перманганата; при температурахъ же болѣе высокихъ реакція наступала.

<sup>1)</sup> Бургойнъ. Bull. Soc. chim. [2] 52. 435 (1869); Moissan, Traité de Chimie Minérale 3, стр. 77.

При продолжительномъ сплавленіи на сильной горѣлкѣ и по извлеченіи водой наблюдается въ осадкѣ наряду съ черной окисью мѣди желтый осадокъ, который отмучиваніемъ можно отдѣлить отъ окиси; вещество это оказалось закисью мѣди. Будучи растворима въ щелочи, какъ это впервые наблюдалъ Ходневъ <sup>1)</sup>, она и должна производить реакцію на перманганатъ; нужно замѣтить, что и характеръ обезцвѣчиванія перманганата закисью мѣди иной, чѣмъ у перекисей: послѣднія обезцвѣчиваютъ  $\text{KMnO}_4$  моментально съ выдѣленіемъ газа; между тѣмъ закись обезцвѣчиваетъ безъ выдѣленія газа и не сразу.

Появленіе закиси въ расплавленной щелочи слѣдуетъ приписать наступленію диссоціаціи окиси мѣди при нагреваніи выше  $360^\circ$  — температуры, при которой начинается диссоціація окиси мѣди <sup>2)</sup>.

Вводя въ такой сплавъ нѣкоторое количество перекиси калия и извлекая водою при охлажденіи льдомъ, мы получали растворъ, не дающій реакціи на  $\text{KMnO}_4$ . Спрашивается, чѣмъ можно объяснить исчезновеніе перекиси. Объясненіе этого легко видѣть, изучая дѣйствіе окиси мѣди на перекиси: дѣйствуя на перекись водорода въ нейтральной средѣ слабо, въ присутствіи щелочи она вызываетъ бурную реакцію и черезъ минуту не удается констатировать и слѣдовъ перекиси.

Если къ щелочному раствору окиси мѣди при охлажденіи приливать перекись водорода, то сначала наблюдается быстро исчезающее красное окрашиваніе, а затѣмъ выпадаетъ желтый хлопьевидный осадокъ; при этомъ перекись быстро разлагается; осадокъ растворяется и растворъ дѣлается опять синимъ и прозрачнымъ и не содержитъ ни слѣда перекиси <sup>3)</sup>. Этотъ осадокъ очень трудно выдѣлить, такъ какъ онъ трудно фильтруется и быстро разлагается, такъ что къ концу фильтрованія успѣваетъ разложиться на столько, что на азбестовомъ фильтрѣ почти ничего не остается. Вещество это, будучи отмыто, дѣлается стойкимъ; промывая его до тѣхъ поръ, пока промывныя воды перестали давать реакцію на перекиси, мы обработали его разведенною кислотою: обнаружена перекись водорода и окисная мѣдь; слѣдовательно это вещество

<sup>1)</sup> 1. с. 3.

<sup>2)</sup> Дебрей и Жоанни С. Р. 99 (1884), 583 и 688.

<sup>3)</sup> Вышеупомянутое красное окрашиваніе можно сдѣлать стойкимъ при охлажденіи твердою углекислотою съ эфиромъ, приливая къ раствору спирта, чтобы онъ не застывалъ.

производное перекиси водорода; количественно изслѣдовать осадокъ затруднительно по выше приведеннымъ причинамъ, и надобности въ этомъ особой нѣтъ въ виду его тождества съ  $O_2H_2O$  или  $CuOH_2O_2$ , получаемымъ въ условіяхъ, весьма близкимъ къ даннымъ <sup>1)</sup>, какъ объ этомъ упомянуто выше.

Такимъ образомъ разложеніе перекиси водорода здѣсь идетъ двѣ фазы, причемъ  $CuOH_2O_2$  служитъ промежуточной фазой кѣции. Тоже самое наблюдается при дѣйствіи амміачной перекиси водорода на амміачный растворъ окиси мѣди,—фактъ, который приписывается въ статьѣ Энглера и Ведера <sup>2)</sup> въ подтвержденіе ихъ теоріи псевдокатализа; причемъ въ амміачной средѣ процессъ протекаетъ не такъ чисто, ибо осложняется побочной реакціей образованія азотистоаммоніевой соли.

О дѣйствіи окисей металловъ на перекись водорода мы находимъ указанія въ работѣ Бэйлея <sup>3)</sup>: гидратъ закиси кобальта въ присутствіи щелочей превращается сперва въ черную перекись, а затѣмъ начинается выдѣленіе кислорода; соли свинца и марганца ведутъ также; что касается до гидрата окиси мѣди, то дѣло идетъ нѣсколько иначе въ томъ отношеніи, что по прибавкѣ перекиси водорода образуется преходящее желто-красное окрашеніе, между тѣмъ выдѣленіе кислорода происходитъ какъ и въ другихъ случаяхъ. Гидратъ закиси никкеля, не смотря на аналогію кобальтомъ, не дѣйствуетъ на перекись водорода; но особо приовленная перекись никкеля разлагаетъ перекись водорода съ выдѣленіемъ кислорода.

Авторъ различаетъ два вида катализа — физическій и химическій; послѣдній отвѣчаетъ псевдокатализу Энглера, которому названный авторъ придавалъ болѣе широкое значеніе, распространивъ даже на благородные металлы.

Повидимому дѣйствіе металловъ сводится принципиально къ тому же, что имѣетъ мѣсто при дѣйствіи щелочей и амміака, въ присутствіи которыхъ происходитъ разложеніе перекиси водорода каталитически, а черезъ посредство образующейся при этомъ вѣдствующей перекиси аммоніа и калия и т. д., на что указано въ статьѣ Меликова и Писаржевскаго <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Броди, Lond. Roy. Soc. 12, 209; Jahr. 1862, 115. Вельтцинъ Sill. 1866, 140.

<sup>2)</sup> Z. an. Ch. 29.

<sup>3)</sup> Ph. Mag. [5] 7, 126; Jahr. 1879, 180.

<sup>4)</sup> См. Ж. Р. Х. О. 30, 475.



Нужно думать, что и въ расплавленномъ состояніи имѣютъ мѣсто тѣ же процессы, что и въ водномъ растворѣ; но каковы бы они ни были, фактъ тотъ, что перекиси разрушаются; намъ могутъ возразить, что перекиси разрушаются въ моментъ прилитія воды, а въ расплавленномъ состояніи онѣ быть можетъ и могутъ держаться. Но самый фактъ появленія закиси мѣди въ расплавленной массѣ устраняетъ возможность существованія перекиси.

Такимъ образомъ перекиси, нужно думать, играютъ существенную роль при раствореніи мѣди въ расплавленной щелочи; другими словами, важно то, что щелочь способна, окисляясь, активировать кислородъ, который и дѣйствуетъ на мѣдь. Но образоваться въ большомъ количествѣ въ присутствіи мѣди перекиси не могутъ, если нѣтъ особо сильныхъ окислительныхъ условий, какъ это, быть можетъ, имѣетъ мѣсто въ опытѣ Фреми. При обыкновенномъ же сплавленіи окиси мѣди со щелочью окислительная способность послѣдней является парализованной и беретъ верхъ процессъ возстановительный—образованія закиси мѣди.

---

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## ПРОТОКОЛЬ

## ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

## Р. Ф. Химического Общества

11-го мая 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Закрытой баллотировкой избранъ въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Д. М. Соминъ, предложенный въ засѣданіи 6-го апрѣля 1906 г.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что на запросъ относительно раздѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества на два самостоятельныхъ общества полученъ только одинъ отрицательный отвѣтъ. Поэтому вопросъ о раздѣленіи Общества надо считать принципиально рѣшеннымъ. Для возбужденія же ходатайства о раздѣленіи Общества и утвержденіи отдѣльныхъ уставовъ требуется согласеніе съ Отдѣленіемъ Физики, и въ виду каникулъ вопросъ отложенъ до осени.

Предсѣдатель сообщаетъ, что въ кассѣ Отдѣленія не имѣется средствъ на изданіе 3, 4 и 5 выпусковъ журнала, и въ теченіе лѣта нельзя ждать крупныхъ поступленій отъ подписки и членскихъ взносов; поэтому Совѣтъ уполномочилъ казначея въ случаѣ необходимости продать процентныхъ бумагъ изъ капитала Отдѣленія на 1.000 рублей номинальныхъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

## 80. Объ изслѣдованіи полиметиленовыхъ соединенийъ по скоростямъ реакцій.

*Н. А. Меншуткина.*

(Получено 18 апрѣля).

Авторъ примѣнилъ измѣреніе скорости этерификаціи, скорости образованія простыхъ смѣшанныхъ эфировъ и константъ соединенія аминовъ съ бромистымъ алкиломъ къ слѣдующимъ полиметиленовымъ соединеніямъ: циклопентанолу  $C_5H_9.OH$  и четыремъ его метилированнымъ производнымъ; циклогексанолу  $C_6H_{11}.OH$  и десяти его метилированнымъ производнымъ; циклопептанолу и метилциклопептанолу; къ циклогексиламину и четыремъ его метилированнымъ производнымъ. Эти 23 полиметиленовыхъ соединенія получены частью отъ Н. Д. Зелинскаго, частью приготовлены С. П. Гвоздовымъ по методу Сабатье гидрированіемъ ароматическихъ соединеній. Выводы изслѣдованія можно сопоставить въ слѣдующихъ положеніяхъ.

1. Сопоставляя константы скорости одноименныхъ реакцій, съ одной стороны для соединеній съ открытой цѣпью предѣльнаго состава и нормальнаго строенія, съ другой для соединеній полиметиленовыхъ рядовъ при одинаковости числа углеродныхъ атомовъ въ цѣпи—замѣчается увеличеніе скорости, которая обуславливается переходомъ открытой цѣпи въ замкнутую. Наибольшее увеличеніе скорости происходитъ при образованіи пентаметиленоваго кольца, значительно менѣе при образованіи гексаметиленоваго, и еще менѣе при образованіи гептаметиленоваго кольца. Увеличеніе скорости при замыканіи цѣпи не есть специфическій признакъ полиметиленоваго кольца. Это явленіе наблюдается при образованіи другихъ кольчатыхъ системъ, не только алициклическихъ, но и гетероциклическихъ.

2. Съ увеличеніемъ числа звеньевъ— $CH_2$ —въ полиметиленовыхъ кольцахъ скорости реакцій падаютъ. Пониженіе константъ представляетъ явленіе одинаковаго порядка съ пониженіемъ константъ скорости съ увеличеніемъ числа звеньевъ того же состава и строенія— $CH_2$ — въ открытой цѣпи предѣльнаго состава и нормальнаго строенія. Повидимому, какъ въ замкнутой, такъ и въ открытой цѣпи вліяніе увеличенія числа звеньевъ повинуются одинаковымъ правиламъ



3. Получаемые введеніемъ воднаго остатка вторичные полиметиленовые алкоголи представляютъ по скоростямъ аналоги типичныхъ вторичныхъ алкоголей, при этомъ скорости образованія производныхъ циклопентанола наибольшія, значительно меньшія для циклогексанола и еще меньшія для циклогептанола. Константы этерификаціи этихъ алкоголей во всѣхъ случаяхъ выше константъ этерификаціи предѣльныхъ вторичныхъ спиртовъ равнаго числа углеродныхъ атомовъ въ цѣпи. Константа этерификаціи циклопентанола, равная 0,0189, высшая между всѣми изслѣдованными вторичными спиртами: она на 25 процентовъ выше наибольшей константы между предѣльными вторичными алкоголями—константа диметилкарбинола=0,0148. Константа соединенія циклогексиламина съ бромистымъ алиломъ=0,01869, наивысшая между аминами, аналогичными по строенію углеводороднаго радикала.

4. Приступая къ формулированію правильностей вліянія нахожденія боковой углеводородной цѣпи при углеродныхъ атомахъ полиметиленоваго кольца, мы начнемъ съ разсмотрѣнія вліянія примыканія къ  $C_1$ , который въ полиметиленовыхъ вторичныхъ алкоголяхъ несетъ водный остатокъ. Такимъ введеніемъ боковой цѣпи вторичные алкоголи переходятъ въ третичные полиметиленовые алкоголи. Подобно предѣльнымъ третичнымъ алкоголямъ, константа этерификаціи ихъ очень мала (около 0,0003), но въ отличіе отъ предѣльныхъ алкоголей и подобно феноламъ, константа этерификаціи постоянна и не указываетъ признаковъ разложенія сложнаго эфира. Амины третичныхъ полиметиленовыхъ алкоголей даютъ малыя константы соединенія съ бромистымъ алиломъ. Вхожденіе боковой цѣпи къ  $C_1$  полиметиленоваго кольца производитъ сравнительно съ другими, ниже разсмотрѣнными случаями, наибольшее пониженіе константы скорости.

5. При всѣхъ другихъ положеніяхъ боковой цѣпи въ полиметиленовомъ кольцѣ, вторичные полиметиленовые алкоголи, понятно, остаются вторичными. Если боковая цѣпь или боковыя цѣпи находятся при  $C_2$  полиметиленоваго кольца, въ орто- или диортоположеніи, происходитъ значительное пониженіе константъ скорости, хотя и меньшее, чѣмъ въ случаѣ, разсмотрѣнномъ въ предшествующемъ параграфѣ. Это не есть специфическій признакъ только бензольнаго кольца, какъ нерѣдко принимаютъ, но встрѣчается, при орто- или диортоположеніи боковой цѣпи, во всякаго рода цѣпяхъ, открытыхъ и замкнутыхъ, какъ углеродныхъ, такъ и гетероатомныхъ.

6. Если углеводородная цѣпь вступаетъ въ полиметиленовое

кольцо при  $C_3$  или  $C_4$ , наблюдается *увеличеніе* константы скорости. Въ гексаметиленномъ ряду константы этерификаціи метилциклогексаноловъ выше константы циклогексанола. И этотъ очень характерный признакъ, не является исключительнымъ для полиметиленовыхъ колець, но вообще для замкнутыхъ системъ, какъ алицилическихъ, такъ и гетероцилическихъ. Чтобы отѣнить важность этого положенія для кольчатыхъ системъ, мы прибавимъ, что въ открытыхъ цѣпяхъ боковыя цѣпи во всѣхъ положеніяхъ производятъ пониженіе константы скорости.

7. Три предшествующихъ параграфа исчерпываютъ вліяніе боковыхъ цѣпей, такъ какъ въ однозамѣщенныхъ производныхъ полиметиленовыхъ колець прочіе углеродные атомы кольца, послѣ  $C_3$  или  $C_4$  или  $C_5$  (въ гептаметиленовомъ кольцѣ), являются парными разсмотрѣннымъ и съ ними тождественными по относительному положенію въ кольцѣ.

## 81. О сплавахъ мѣди съ никкелемъ.

*Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго.*

(Получено 24-го апрѣля).

Способность элементовъ давать твердые растворы значительныхъ концентрацій проявляется наиболѣе замѣтно на тяжелыхъ металлахъ съ близкими атомными вѣсами, расположенныхъ рядомъ въ одномъ и томъ же горизонтальномъ ряду періодической системы.

Особенно выдѣляются въ этомъ отношеніи тяжелые металлы 11 ряда (Au, Hg, Tl, Pb, Bi)<sup>1)</sup>, а также металлы желѣзной группы, принадлежащіе къ 4 и 5 рядамъ періодической системы (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Для послѣдней группы способность давать изоморфныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ была опредѣлена для слѣдующихъ двойныхъ системъ, составленныхъ изъ сосѣднихъ элементовъ: Mn—Fe<sup>2)</sup>, Fe—Co<sup>3)</sup> и Co—Ni<sup>4)</sup>.

Аналогичныя отношенія наблюдаются также и для пары: мѣдь—никкель. Сплавы послѣднихъ металловъ неоднократно подвергались изслѣдованіямъ, но до сихъ поръ ихъ химическая природа остава-

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Пушкинъ, Ж. Р. Х. О. 32, 830 (1900); 33, 566 (1901); Н. Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 37, 579 (1905).

<sup>2)</sup> Levin u. Tamman, Zeit. anorg. Ch. 47, 136.

<sup>3)</sup> Guertler u. Tamman, Zeit. anorg. Ch. 45, 205.

<sup>4)</sup> Guertler u. Tamman, Zeit. anorg. Ch. 42, 353.

лась невыясненной. По даннымъ Готье <sup>1)</sup> діаграмма плавкости системы Cu—Ni состоитъ изъ двухъ вѣтвей, которыя пересекаются въ переходной точкѣ, находящейся при 1340° и отвѣчающей содержанію 50% вѣс. Cu. Отсюда можно заключить о существованіи или опредѣленнаго химическаго соединенія, или двухъ модификацій твердыхъ растворовъ. Но этому выводу противорѣчатъ наблюденія Гилле <sup>2)</sup> надъ микроструктурой, указывающія на образованіе непрерывныхъ твердыхъ растворовъ.

Изученіе кривыхъ охлажденія посредствомъ регистрирующаго пирометра показываетъ совершенно опредѣленно, что мѣдь и никель даютъ изоморфную смѣсь во всѣхъ пропорціяхъ. Діаграмма плавкости состоитъ изъ одной непрерывной кривой линіи, образованной выпуклостью вверхъ.

% ат. Ni	Температура начала кри- сталлизаціи.	% атм. Ni	Температура начала кри- сталлизаціи.
0,00	1084°	56,90	1333°
2,65	1100°	60,10	1342°
10,67	1141°	78,98	1408°
31,70	1237°	90,35	1443°
40,12	1264°	95,13	1463°
48,80	1312°	100,00	1484°

Температурный интервалъ затвердѣванія или разность между температурами начала и конца кристаллизаціи постепенно возрастаетъ по мѣрѣ приближенія состава сплавовъ къ 40 — 50% ат. Ni.

При микрографическомъ изученіи шлифовъ обнаруживаются прямоугольные дендриты безъ всякаго промежуточнаго вещества. При увеличеніи содержанія никкеля, розовый цвѣтъ кристалловъ становится блѣднѣе и при 20—25% ат. Ni они являются бѣлыми. Травленіе азотной кислотой обнаруживаетъ, что затвердѣвающія позднѣе периферическія части кристалловъ содержатъ нѣсколько больше мѣди, чѣмъ центральныя. Подобное измѣненіе концентраціи особенно замѣтно при большихъ скоростяхъ охлажденія, напримѣръ, при закалкѣ холодной водою только что затвердѣвшаго сплава. При медленномъ охлажденіи разница въ составѣ периферическихъ и центральныхъ частей кристалловъ очень незначительна, а послѣ от-

<sup>1)</sup> Contributions à l'étude des alliages, p. 109; Матеріалы для изученія металлографіи. Вып. 1, стр. 86.

<sup>2)</sup> Guillet, Étude industrielle des alliages métalliques, p. 109.



жиги при  $800^{\circ}$ — $900^{\circ}$  въ шлифахъ наблюдаются полигональныя зерна, характерныя для совершенно однородныхъ твердыхъ тѣлъ. Такимъ образомъ, данныя плавкости и микроструктуры ясно свидѣтельствуютъ о томъ, что мѣдь съ никкелемъ способна образовывать изоморфныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ.

Настоящимъ изслѣдованіемъ рѣшается вопросъ о химической природѣ обширной группы сплавовъ, примѣняемыхъ въ технику—нейзильбера, аргентана, константана и др., важнѣйшими составными частями которыхъ являются мѣдь и никкель. Подобно тому какъ это наблюдается для другихъ металлическихъ комбинацій, эмпирически разработанныхъ техникой—стали, бронзы, латуни—и въ этой группѣ непрерывное измѣненіе состава твердыхъ растворовъ позволяетъ производить послѣдовательныя измѣненія механическихъ и физическихъ свойствъ сплава.

## 82. О твердыхъ растворахъ свинца съ талліемъ и индіемъ.

*Н. С. Курнакова и Н. А. Пушина.*

(Получено 7-го мая).

1. Свинецъ и таллій. По наблюденіямъ Гейкока и Невилля <sup>1)</sup> температура плавленія таллія повышается отъ прибавленія свинца. Нами <sup>2)</sup> было показано, что діаграмма плавкости системы  $Pb-Tl$  характеризуется температурнымъ максимумомъ, находящимся между 33,3 и 40% ат.  $Pb$ .

Послѣдующія измѣренія, произведенныя посредствомъ регистрирующаго пирометра <sup>3)</sup>, вполне согласуются съ этимъ выводомъ и даютъ возможность опредѣлить составъ выдѣляющихся твердыхъ фазъ. Діаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей  $AB$  и  $BCD$ , которыя поднимаются вверхъ отъ точекъ плавленія таллія ( $A$ ) и свинца ( $D$ ) и взаимно пересекаются въ переходной точкѣ  $B$ , находящейся при  $309^{\circ},0$  и  $5,5\%$  ат.  $Pb$ .

Возрастающая вѣтвь  $AB$  ( $0-5,5\%$  ат.  $Pb$ ) отвѣчаетъ выдѣленію твердыхъ растворовъ свинца въ таллій, по формѣ послѣдняго металла (твердая фаза— $\alpha$ ). На второй вѣтви  $BCD$  ( $5,6-100\%$  ат.  $Pb$ ), начиная отъ переходной точки  $B$ , температура плавленія постепенно возрастаетъ до максимума  $C$ , соответствующаго  $380^{\circ},0$  и

<sup>1)</sup> Heycock and Neville, Journ. Chem. Soc. 1892, 910; 1894, 31.

<sup>2)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Пушинъ, Ж. Р. Х. О. 32, 831 (1900).

<sup>3)</sup> Н. Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 36, 841 (1904).

5,7—37,4% ат. Pb. При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія свинца въ сплавѣ мы имѣемъ непрерывное пониженіе температуры до точки плавленія чистаго свинца  $= 327^{\circ},7$  (*D*). Температурный максимум *C* отличается отъ аналогическихъ точекъ въ другихъ металлическихъ сплавахъ тѣмъ, что отвѣчающая ему атомная концентрація  $Pb:Ti = 1:1,67—1,83$  не выражается простымъ кратнымъ отношеніемъ. Наблюдаемая неоднократно для различныхъ препаратовъ таллія и свинца величины находятся между ближайшими простыми отношеніями,  $Pb:Ti = 1:2$  (33,33% ат. Pb) и  $1:1,5$  (40,0% ат. Pb).

Кривыя охлажденія для сплавовъ въ области максимума (32—43% ат. Pb) имѣютъ форму, характерную для застыванія однородныхъ веществъ. Тотъ-же самый видъ, но съ болѣе значительнымъ температурнымъ интерваломъ кристаллизаціи, свойственъ для всѣхъ точекъ участка *CD*; это указываетъ съ одной стороны на образование твердыхъ растворовъ, а съ другой стороны на близость концентрацій жидкихъ и соответствующихъ твердыхъ фазъ. Наоборотъ, для сплавовъ, находящихся по другую сторону максимума, на участкѣ *CB*, по мѣрѣ уменьшенія содержанія свинца, интервалъ затвердѣванія постепенно увеличивается, достигая своего наибольшаго значенія при 25% ат. Pb; при этомъ на кривыхъ охлажденія появляется вторая остановка при температурѣ переходной точки *B* ( $309^{\circ}$ ). Подобная вторая остановка характерна для сплавовъ съ содержаніемъ 5,5—25% ат. Pb. Приведенныя данныя указываютъ, что вѣтви *BCD* отвѣчаетъ выдѣленіе твердыхъ растворовъ ( $\beta$ ), концентрація которыхъ лежитъ между 25 и 100% ат. Pb. Они кристаллизуются по формѣ свинца, въ октаэдрахъ правильной системы. Особенной отчетливостью образованія отличаются прямоугольные кристаллиты для сплавовъ съ значительнымъ содержаніемъ таллія.

Такимъ образомъ, въ системѣ таллій—свинецъ въ переходной точкѣ *B* имѣется разрывъ сплошности, между 5,5%—25% ат. Pb раздѣляющій два рода твердыхъ фазъ: 1)  $\alpha$ —твердые растворы (0—5,5% ат. Pb), по формѣ таллія и 2)  $\beta$ —твердые растворы (25—100% ат. Pb), кристаллизующіеся въ правильной системѣ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Принимая во вниманіе классификацію твердыхъ растворовъ Розебома (Zeit. phys. Chem. 39, 403), сплавы свинца съ талліемъ слѣдуетъ отнести къ смѣшанному типу, представляющему комбинацію 2-го и 4-го главныхъ типовъ, т. е. сочетанія переходной точки съ температурнымъ максимумомъ кривой плавкости.

Ирраціональный температурный максимумъ, свойственный второму ряду растворовъ, лежитъ на  $52^{\circ},7$  выше температуры плавленія свинца, какъ наиболѣе трудно плавкаго изъ взятыхъ компонентовъ. По аналогіи съ другими сплавами, напримѣръ  $K-Hg$ ,  $Na-Tl$ ,  $Na-Pb$ ,  $Pb-Tl$ , такое отношеніе указываетъ на образованіе химическаго соединенія. Последнее, не нарушая своей однородности, можетъ измѣнять свой составъ въ очень широкихъ предѣлахъ и поэтому должно считаться типическимъ представителемъ твердыхъ неопредѣленныхъ соединеній.

2. Свинецъ и индій. Оба эти металла кристаллизуются въ правильной системѣ и образуютъ сплошной рядъ изоморфныхъ смѣсей; прямоугольные дендриты выступаютъ очень отчетливо на поверхности застывшихъ сплавовъ.

Діаграмма плавкости представляетъ одну непрерывную кривую, обращенную выпуклостью внизъ и соединяющую точки плавленія индія ( $154^{\circ}$ ) и свинца ( $327^{\circ},7$ ). При этомъ замѣчается, что прибавленіе до  $10\%$  вѣс.  $Pb$  очень мало повышаетъ т. пл. индія. По аналогіи съ послѣднимъ металломъ можно и для таллія предположить существованіе неустойчивой модификаціи, кристаллизующейся въ правильной системѣ и дающей съ свинцомъ изоморфныя смѣси, которыя выше были обозначены въ видѣ  $\beta$ -твердыхъ растворовъ.

### 83. Неопредѣленные соединенія таллія съ висмутомъ.

*Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго.*

(Получено 7-го мая).

Склонность таллія давать твердые растворы съ многими изъ тяжелыхъ металловъ проявляется весьма своеобразно на сплавахъ его съ висмутомъ. Діаграмма плавкости этой двойной системы имѣетъ три температурныхъ максимума (дистектическихъ точекъ), атомныя концентраціи которыхъ не выражаются простыми кратными отношеніями. Для характеристики діаграммы могутъ служить слѣдующія особенныя точки.

Положенія точекъ *A*, *B* и *C* были опредѣлены еще изслѣдованіями Гейкока съ Невиллемъ <sup>1)</sup>. Они приписали эту необычную для двойныхъ системъ форму кривой плавкости вліянію примѣсей

<sup>1)</sup> Heycock and Neville. Journ. Chem. Soc. 1894, 33.



о взятомъ образцѣ таллія. Но наши наблюденія, произведенныя съ препаратами различнаго происхожденія, согласуются въ предѣлахъ погрѣшностей опыта съ данными названныхъ авторовъ. Форма кривыхъ охлажденія, записываемыхъ регистрирующимъ приборомъ, указываетъ выдѣленіе изъ жидкихъ сплавовъ съ концентраціей 0—47% ат. Bi двухъ родовъ твердыхъ фазъ переменнаго состава:  $\alpha$ -твердыхъ растворовъ (0—0,8% ат. Bi) и  $\beta$ -твердыхъ растворовъ (1,0—26,0% ат. Bi).

	Температура.	Атомные % Bi.	Отношеніе атомовъ Tl : Bi
Дистектическая точка <i>A</i> . .	301,5°	0,90	110,1 : 1
Эвтектическая <i>B</i> . .	299,0	5,82	—
Дистектическая <i>C</i> . .	303,7°	12,03	7,31 : 1
Эвтектическая <i>D</i> . .	189,0	47,00	—
Дистектическая <i>E</i> . .	214,4	62,80	1 : 1,69
Эвтектическая <i>F</i> . .	198,5	76,07	—

Особенный интересъ возбуждаетъ опредѣленная нами вѣтвь *DEF* съ температурнымъ максимумомъ *E* (при 214,4° и 62,8% ат. Bi), расположеннымъ между двумя эвтектиками *D* и *E*. Этому иррациональному максимуму соответствуютъ  $\gamma$ -твердые растворы (60,5—64,0% ат. Bi)<sup>1)</sup>.

Послѣдніе были изслѣдованы не только по методу охлажденія, но и микрографическимъ путемъ. Для приготовленія зеркальных поверхностей примѣнялся способъ отливанія сплавовъ на стеклянную пластинку; при соблюденіи надлежащихъ предосторожностей получаются очень хорошіе препараты для микроскопа.

Сплавы съ 60,5—64,0% ат. Bi, послѣ травленія разведенной соляной кислотой, обнаруживаютъ однородныя зерна безъ оболочекъ. Пониженіе температуры вызываетъ распаденіе твердой массы съ выдѣленіями звѣздчатыхъ кристаллитовъ висмута, количество которыхъ возрастаетъ по мѣрѣ приближенія къ эвтектическому составу *F* (76,07% ат. Bi.).

<sup>1)</sup> Аналогическіе максимумы кривой плавкости были недавно получены Ванъ-Викомъ для смѣшанныхъ кристалловъ, образуемыхъ хлорной кислотой и водой (Zeitschr. anorg. Chem. 48, 5).

Вещества, отвѣчающія температурнымъ максимумамъ *C* и *E*, имѣютъ всѣ признаки химическихъ соединений, находящихся въ другихъ сплавахъ, за исключеніемъ ирраціональности атомныхъ отношеній. По совокупности данныхъ, названныя твердыя тѣла должны быть отнесены къ тому классу, который со временъ Бертолле получилъ названіе неопредѣленныхъ химическихъ соединений.

#### 84. О 9, 12- дикетостеариновой кислотѣ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .

*Г. Л. Гольдсobelл*

(Получено 7-го мая).

Это соединеніе получается окисленіемъ хромовой кислотой 9,12 кетоксистеариновой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$



полученной мною въ 1894 г. (В. В. 27, 3121—30) и послужившей мнѣ тогда для опредѣленія строенія рицинолевой кислоты (I. с.). Кетоксистеариновая к. интересна между прочимъ тѣмъ, что даетъ т. н. пирроловую реакцію. Однако получить изъ нея кольцевидныя производныя тогда не удалось. Повидимому энолизація одной кетонной<sup>1)</sup> группы, сопряженная съ образованіемъ только одной двойной связи, не сближаетъ въ достаточной степени атомовъ углерода 1,4, причемъ дѣлаетъ только одинъ изъ нихъ неподвижнымъ.

Полученная мною 9,12-дикетостеариновая кислота (серебристые листочки съ т. п. 96,5° не раст. въ  $\text{H}_2\text{O}$ , трудно раст. въ спиртѣ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и укс. кисл., еще труднѣе въ эфирѣ и лигроинѣ, легко въ подогр. спиртѣ, укс. кисл. и бензолѣ) обладаетъ въ полности свойствами 1,4- дикетоновъ и является одной изъ немногихъ дикетокислотъ жирнаго ряда съ взаимнымъ положеніемъ кетонныхъ группъ 1,4 <sup>1)</sup>.

9,12-дикетостеариновая кислота изучена и изучается мною въ различныхъ направленіяхъ; здѣсь для краткости упоминаю изъ ея свойствъ слѣдующія.

Нагрѣтая выше точки плавленія она теряетъ постепенно 3 частицы воды.

Если въ 9,12- дикетостеариновой кислотѣ случайно находится

<sup>1)</sup> Съ норм. угл. скелетомъ извѣстна только ацетониллевулиновая кислота  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

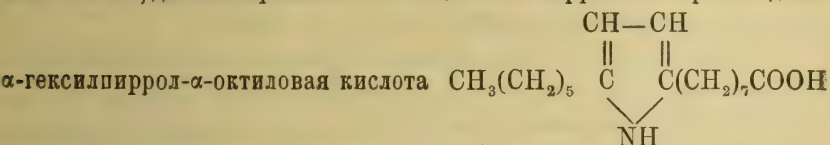
въ качествѣ примѣси малѣйшее количество  $\text{NH}_3$ , она краснѣетъ подъ вліяніемъ кислотъ лабораторнаго воздуха.

Капля ея спиртоваго раствора, нагрѣтаго съ уксуснокис.  $\text{NH}_3$ , окрашивается въ красный цвѣтъ сосновую лучинку, смоченную крѣпкой  $\text{HCl}$ .

Въ кр. сѣрной кислотѣ она растворяется съ окрашиваніемъ въ желтый цвѣтъ; прибавленіе спирта къ этому раствору вызываетъ сильную желтозеленую флуоресценцію.

Соли  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  трудно раств., соли другихъ металловъ не растворимы въ  $\text{H}_2\text{O}$ .

Изъ производныхъ получены, между прочимъ, диоксимъ съ т. пл.  $112^\circ$ — $113^\circ$ , дисемикарбазонъ съ т. пл.  $163^\circ$  и пирроловое производное:



съ т. пл.  $73^\circ$ , соединеніе съ сильно выраженнымъ кислотнымъ свойствомъ; уже 0,000005 гр. этого соединенія даютъ въ спиртовомъ растворѣ ясную пирроловую реакцію. Легко уплотняясь, переходитъ въ тѣло, окрашенное въ темнокрасный цвѣтъ (вѣроятно дипирроловое производное).

Получены также, но еще не вполне изучены фенилгидразонъ, фурановое и тиофеновое производныя.

9,12-дикетостеариновая кислота, а въ особенности ея производныя, образуются весьма легко, но также легко подлежатъ измѣненіямъ, поэтому послѣ многихъ предварительныхъ опытовъ, только примѣненіе самыхъ тонкихъ пріемовъ приводило къ удовлетворительнымъ результатамъ.

Изслѣдованіе продолжается.

## 85. О т. н. пирроловой реакціи.

*Г. Л. Гольдсобе́ля.*

(Получено 7-го мая).

Въ 1894 г. я замѣтилъ <sup>1)</sup>, что т. н. пирроловую реакцію (окрашиваніе сосновой лучинки, смоченной кр.  $\text{HCl}$ ) даютъ не только пирроловыя соединенія и, какъ указалъ Кноррь, 1,4-дикетоны (на-

<sup>1)</sup> Ber. Ber. 27, 3125.



грѣтые предварительно съ спиртовымъ раств.  $\text{NH}_3$ , аминовъ или уксуснокислаго  $\text{NH}_4$ ), но и полученное мною тогда соединеніе со строеніемъ-1,4 кетола  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  т. е.

ОН

9, 12 - кетооксистеариновая кислота; еще болѣе интересно, что она даетъ пирроловую реакцію и безъ предварительнаго на нее дѣйствія соединеній  $\text{NH}_3$ . Явленіе это объяснялось чрезвычайною впечатлительностью пирроловой реакціи, вызываемой якобы слѣдами  $\text{NH}_3$ , поглощенного кетооксистеариновой кислотой изъ лабораторнаго воздуха; впрочемъ, послѣдняя была весьма тщательно очищена. Это меня навело на мысль примѣненія пирроловой реакціи для качественнаго опредѣленія амміака въ водѣ.

Работая нынѣ съ вышеописанной 9,12-дикетостеариновой кислотой, я хотѣлъ было, именно въ виду чрезвычайной легкости, съ какой даже слѣды ея даютъ пирроловую реакцію, примѣнить ее какъ реактивъ на  $\text{NH}_3$ , но дѣлая контрольный опытъ замѣтилъ, что пирроловая реакція получалась и безъ дѣйствія амміачныхъ соединеній на 9,12-дикетостеариновую кислоту.

Я испыталъ поэтому рядъ соединеній, заключающихъ группы  $\text{CH}-\text{OH}$  и  $\text{CO}$  или два  $\text{CO}$  въ отношеніи къ способности давать пирроловую реакцію безъ предварительнаго дѣйствія  $\text{NH}_3$ . Результаты собраны въ таблицу: (см. стр. 181).

Зеленое окрашиваніе даетъ фурфуроль.

Не дали окрашиванія:

Ацетилацетонъ (1,3-дикетонъ).

Ацетоуксусный эфиръ (1,3-дикетокисл.).

Левулиновая кислота (1,4-кетокислота).

Вышеизложенное указываетъ на то, что 1) пирроловая реакція не можетъ считаться характерной исключительно для пирроловыхъ соединеній и 1,4-дикетонѣ послѣ обработки ихъ  $\text{NH}_3$  или амміачными производными <sup>1)</sup>; 2) что свойство окрашивать сосновую лучинку, смоченную кр.  $\text{HCl}$  (или другими кр. мин. кислотами), даетъ, насколько показалъ опытъ, возможность узнавать 1,4-кетолы, 1,4-дикетоны, фурановыя, пирроловыя и тіофеновыя соединенія, иначе

<sup>1)</sup> Въ названныхъ соединеніяхъ я не находилъ азота, подвергая испытанію большія ихъ количества; считаю однако для осторожности необходимымъ добавить, что чрезвычайная чувствительность пирроловой реакціи могла бы обнаруживать тѣ слѣды  $\text{NH}_3$ , которыхъ приемы для открытія азота не въ состояніи обнаружить.

Окрашиваніе въ красный цвѣтъ <sup>1)</sup>.

Ацетонилацетонъ $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{COSCH}_3$	{самъ по себѣ или спирт. раст.	HCl »	на холоду нагр. паромъ.	слаб. реакція очень сильное красно-фіол. при дальн. на- грѣв. зеленое окрашиваніе.
Ацетопропилактоль $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	самъ по себѣ	»	нагр.	какъ 1.
Левулоза	H <sub>2</sub> O раств.	»	нагр.	о. слабая
9.12 Кетоксистерариновая к. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$   OH	въ порошокъ въ спирт. р.	» »	нагр. »	средняя ясная
9.12 Дикетостеарин. кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	въ пор. сп. раст. въ пор. спирт. р. » »	» » » » безъ »	на хол. » нагр. » на хол. нагр.	слабая ясная ясная о. ясная не даетъ » »
Продуктъ изъ маточнаго раств. при получ. дикетостеар. кисл. (фуран, произв.).	спирт. р. »	HCl »	на хол. нагр.	ясная о. ясная
Продуктъ дѣйствія P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> на спирт. р. 9.12 дикето- стеар. к. (? тиоф. произв.).	» »	HCl	нагр.	ясная

говоря 1,4-ольеноловыя, 1,4-диеноловыя соединенія и ихъ коль-  
цевыя производныя.

<sup>1)</sup> Сама же по себѣ сосновая лучинка, смоч. кр. HCl и нагрѣтая продолжи-  
тельное время водяными парами въ отсутствіи или присутствіи спирта, даетъ  
слабое буроватое окрашиваніе.

Поэтому я нахожу, что названіе «пирроловой» реакціи, о которой шла рѣчь, не соответствуетъ полученнымъ мною даннымъ.

Изслѣдованіе продолжается <sup>1)</sup>.

## 86. О строеніи кислотъ высыхающихъ маселъ <sup>2)</sup>. Г. Л. Гольдсобеля.

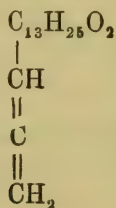
(Получено 7-го мая).

### Вступленіе.

Среди кислотъ высыхающихъ маселъ (судя по соединеніямъ, полученнымъ изъ ихъ сырыхъ смѣсей присоединеніемъ брома и окисленіемъ перманганатомъ) предполагается присутствіе дважды ненасыщенной кислоты  $C_{18}H_{32}O_2$ —линоловой и двухъ трижды ненасыщенныхъ  $C_{18}H_{20}O_2$ —линоленовой и изолиноленовой кислотъ, не выдѣленныхъ еще непосредственно изъ заключающихъ ихъ маселъ.

Эмпирическія формулы этихъ кислотъ можно считать установленными на основаніи работъ Петерса <sup>3)</sup> и Гацуры <sup>4)</sup>. Нормальность ихъ углероднаго скелета доказалъ Гацура <sup>5)</sup>

Для сужденія о мѣстахъ двойныхъ связей въ конопляномасляной кислотѣ (впослѣдствіи оказавшейся гл. обр. линоловой) Бауэръ и Гацура <sup>6)</sup> изслѣдовали продукты реакціи сплавленія ея съ КОН и, найдя между ними миристиновую к.  $C_{14}H_{28}O_2$ , уксусную и муравьиную кислоты, приписали изслѣдуемой ими кислотѣ строеніе <sup>7)</sup>:



<sup>1)</sup> Я намѣренъ всесторонне изучить т. н. пирроловую реакцію, представляющую довольно сложное явленіе.

<sup>2)</sup> Обширная литература (1844—1889 г.) указана въ V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, 1899. Стр. 526.

<sup>3)</sup> Мон. 7, 552.

<sup>4)</sup> Мон. 7, 638.

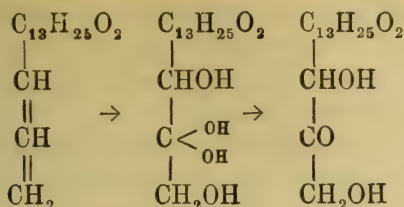
<sup>5)</sup> Мон. 9, 188 (1888).

<sup>6)</sup> Мон. 7, 228.

<sup>7)</sup> Тогда еще эмпирической формулой считалась  $C_{16}H_{28}O_2$ .



въ скоромъ времени однако ими же опровергнутое, благодаря получению изъ конопляномасляной кислоты тетраоксистеариновой (сативиновой), а не ожидавшейся кетодиоксистеариновой <sup>1)</sup>:



Нынѣ извѣстно, что сплавленіе съ КОН въ рѣдкихъ только случаяхъ ведетъ къ продуктамъ расщепленія по мѣстамъ двойныхъ связей и не можетъ считаться надежной методой къ ихъ опредѣленію.

Другихъ попытокъ къ опредѣленію мѣстъ двойныхъ связей на основаніи опыта или разсужденія не было.

## 1. О строеніи линоловой кислоты.

Приступая къ опредѣленію строенія линоловой кислоты я руководился слѣдующими фактами:

1) кислоты высыхающихъ маселъ (ихъ сырыя смѣси), а также ихъ первые продукты окисленія: тетраоксистеариновая (сативиновая) и шестиоксистеариновыя кислоты (линусиновая и изолинусиновая) даютъ при дальнѣйшемъ окисленіи—въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ почти количественнымъ выходомъ <sup>2)</sup>—азелаиновую кислоту  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  и летучія кислоты (въ видѣ предположенія упоминается въ отдѣльности лишь о масляной кислотѣ);

2) существуетъ аналогія въ строеніи природныхъ ненасыщенныхъ кислотъ:

олеиновой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  <sup>3)</sup>

рицинолевой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$  <sup>4)</sup> и



ѣруковой  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$  <sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Гадура, Мон. 9, 470.

<sup>2)</sup> Гадура и Фридрейхъ. Мон. 8, 161.

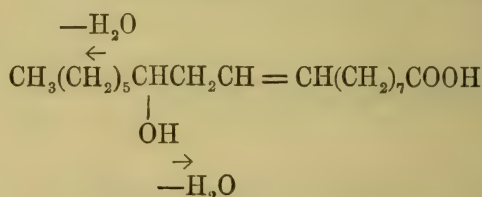
<sup>3)</sup> Барухъ, Berl. Ber. 26, 838; 26, 1867; 27, 172.

<sup>4)</sup> Гольдсobelъ, Berl. Ber. 27, 3121.

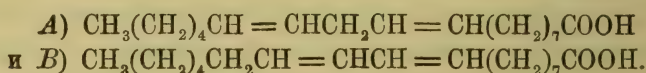
въ которыхъ двойная связь находится между девятыми и десятыми атомами углерода, считая слѣва;

3) олеиновая, рицинолевая и полученныя изъ нихъ диокси- и триоксистеариновыя кислоты даютъ при окисленіи перманганатомъ (подобно кислотамъ высыхающихъ маселъ) азелаиновую кислоту, образующуюся благодаря расщепленію ихъ частицъ между 9-мъ и 10-мъ атомами углерода слѣва, т. е., какъ нынѣ извѣстно, по мѣстамъ двойныхъ связей въ олеиновой и рицинолевой кислотахъ;

4) частое въ природѣ явленіе образованія однихъ соединений изъ другихъ путемъ дегидратации (на ряду съ гидратаціей) можетъ вести отъ рицинолевой кислоты, имѣющей, какъ я нашелъ <sup>1)</sup>, строеніе:



отщепленіемъ одной частицы воды къ кислотѣ, обладающей однимъ изъ строеній:



Эти формулы я и счелъ самыми вѣроятными для линоловой кислоты какъ природной, нормальной, дважды ненасыщенной кислоты съ 18 атомами углерода, дающей при окисленіи азелаиновую кислоту.

Произведенное изслѣдованіе привело къ полному подтвержденію для линоловой кислоты <sup>2)</sup> строенія



<sup>1)</sup> Гольдсobelъ I. с.

<sup>2)</sup> А именно для дающей при окисленіи сативиновою кислоту съ точкой плавленія 173°, см. дальше.

Неоднородность состава сырыхъ смѣсей, содержащихъ линоловую кислоту, а равно и «линоловой» кислоты, полученной искусственно изъ тетрабромстеариновой дѣйствіемъ металлическаго олова <sup>1)</sup>, принуждала отказаться отъ непосредственнаго ихъ изслѣдованія. Поэтому мною изучались только вслѣдствіе опредѣленные производныя линоловой кислоты: сативиновая и тетрабромстеариновая. Въ виду отсутствія всякаго сомнѣнія о полной ихъ близости по строенію къ линоловой кислотѣ, выводы, полученные при ихъ изслѣдованіи, всецѣло могутъ быть перенесены на таковую.

Окисленіе сативиновой кислоты съ т. пл.  $173^{\circ}$  <sup>2)</sup>.

Для тетраоксистеариновыхъ кислотъ можетъ существовать большое число структурныхъ изомеровъ, а для cadaго изъ нихъ по 16 стереоизомеровъ <sup>3)</sup>. Поэтому легко объяснимо, что Гацура, во время своихъ работъ о сативиновой кислотѣ, находилъ постоянныя затрудненія въ характеристикѣ этого соединенія. Продолжительное время онъ считалъ напр. ея точкой плавленія  $159^{\circ}$ ,  $160^{\circ}$ ,  $160^{\circ}$ — $162^{\circ}$  или  $161^{\circ}$ — $162^{\circ}$ , а въ послѣдствіи остановился на  $173^{\circ}$ . Анализы указывали на то, что во всѣхъ случаяхъ онъ однако имѣлъ дѣло съ тетраоксистеариновой кислотой. Считааясь съ возможностью структурной и геометрической изомеріи, я переработалъ очень большія количества подсолнечнаго масла, чтобы окончательно (послѣ громаднаго числа кристаллизацій изъ различныхъ растворителей) получить сравнительно очень малыя количества сативиновой кислоты съ точной т. пл.  $173^{\circ}$ , т. е. тѣла, считаемаго Гацурой сативиновою кислотой *par excellence* <sup>4)</sup>.

Ее я подвергалъ окисленію перманганатомъ въ слабо щелочной средѣ на холоду. Не вдаваясь въ техническія подробности работы, я сразу приведу ея окончательный результатъ:

<sup>1)</sup> Гацура, Моп. 8, 151. При этой реакціи, изученіемъ которой я занялся, могутъ образоваться циклическія производныя.

<sup>2)</sup> Edmed [Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 73, 627 (1898)] получилъ при окисленіи диоксистеариновыхъ кислотъ продукты, соотвѣтствующіе строенію олеиновой кислоты, найденному инымъ путемъ.

<sup>3)</sup> Сативиновыя кислоты съ т. пл.  $159^{\circ}$  и  $173^{\circ}$  оказались, какъ и слѣдовало ожидать, оптически не дѣтельными. Раздѣленіе оптическихъ антиподовъ предпринято.

<sup>4)</sup> По всему вѣроятію сативиновая кислота съ т. пл.  $159$ — $160^{\circ}$  составляетъ изомерное (стереоизомерное) соединеніе. Я занялся этимъ вопросомъ.



Кромѣ не окислившейся сативиновой кислоты (приблизительно 35% отъ взятаго въ работу количества) и нерастворимыхъ въ водѣ, л. раств. въ спиртѣ окрашенныхъ кислотъ <sup>1)</sup> и щавелевой кислоты, между продуктами реакціи находятся уже прежде другими найденная азелаиновая кислота и незамѣченная гексидовая. Эта послѣдняя составляетъ главную массу кислотъ, перегоняющихся съ водяными парами и дающихъ послѣ точной нейтрализаціи амміакомъ съ AgNO<sub>3</sub> нерастворимый въ водѣ осадокъ Ag-соли.

Считаясь съ установленнымъ фактомъ, что съ водяными парами прежде всего перегоняются жирныя одноосновныя кислоты съ самымъ большимъ частичнымъ вѣсомъ, я многократно подвергалъ изслѣдованію именно первые перегоны (25 к. см.); даже въ случаѣ дальнѣйшаго окисленія образующейся вначалѣ и содержащей такое число атомовъ С, какое находится въ линоловой кислотѣ до мѣста первой слѣва двойной связи жирной одноосновной кислоты, нѣкоторыя не окислившіяся ея количества должны бы находиться въ первыхъ перегонахъ. Анализъ Ag-солей нѣсколькихъ первыхъ перегоновъ указалъ вполнѣ точно на исключительное въ нихъ присутствіе гексидовой кислоты. Этимъ установлены: фактъ ея непосредственнаго <sup>2)</sup> образованія расщепленіемъ линоловой кислоты по мѣсту лѣвой двойной связи, а также и то обстоятельство, что она сама въ условіяхъ опыта подлежить только незначительному дальнѣйшему окисленію.

Образованіе при окисленіи сативиновой кислоты гексидовой и азелаиновой опредѣляетъ такимъ образомъ оба мѣста двойныхъ связей линоловой кислоты:



Результатъ этотъ нашелъ прямое подтвержденіе въ изслѣдованіи тетрабромстеариновой кислоты съ т. пл. 113,4°.

<sup>1)</sup> Промежуточныхъ продуктовъ окисленія, возможныхъ въ данномъ случаѣ въ большомъ количествѣ.

<sup>2)</sup> Если бы она была уже продуктомъ окисленія напр. гептиловой кис., то первые перегоны должны бы заключать хотя бы маленькія количества этой послѣдней, чего, судя по анализу Ag-солей, не оказалось.

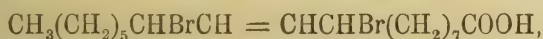
<sup>3)</sup> Есть также указанія на образованіе малоновой кислоты, или продуктовъ ея окисленія.

Желая получить соотвѣтствующую линоловой кислотѣ кислоту съ двумя тройными связями, я дѣйствовалъ на спиртовый растворъ тетрабромстеариновой кислоты ѣдкимъ кали въ условіяхъ, выработанныхъ въ аналогичныхъ случаяхъ для кислотъ съ одной тройной связью. Результатъ былъ однако при различныхъ пріемахъ (всегда при нагреваніи) неудовлетворителен <sup>1)</sup>. Образовались густыя незастывающія темно-красно-желтыя кислоты, не обладающія ожидаемыми свойствами. Лучшій, хотя далеко не удовлетворительный, что касается полученія соединенія съ двумя тройными связями, результатъ дало дѣйствіе 2—4 частицъ КОН на холоду на насыщенный спиртовый растворъ тетрабромстеариновой кислоты. Въ данномъ случаѣ образуется свѣтло-желтое жидкое ненасыщенное масло, по выходу и составу отвѣчающее приблизительно дибромированной кислотѣ, выдѣляющее при стояніи малыя количества неизмѣненной тетрабромстеариновой кислоты <sup>2)</sup>.

Если бы линоловая кислота обладала строеніемъ, обозначеннымъ въ вступленіи буквой В, то изъ тетрабромстеариновой кислоты:



должна бы отщепленіемъ 2HBr (что приблизительно имѣло мѣсто въ данномъ случаѣ) по теоріи Тиле образоваться ненасыщенная дибромированная кислота:



способная давать т. н. пирроловую реакцію.

Полученный дѣйствіемъ 2—4 частицъ КОН на тетрабромстеариновую кислоту продуктъ пирроловой реакціи не даетъ <sup>3)</sup>.

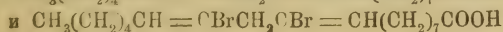
<sup>1)</sup> Есть данныя предполагать, что продуктами реакціи являются циклическія производныя. Ислѣдованіе предпринято.

<sup>2)</sup> Дибромированная кислота растворяется въ кр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  съ разогрѣваніемъ и выдѣленіемъ HBr. Вѣроятно происходитъ промежуточно образованіе кислоты съ 2 тройными связями. Эту интересную реакцію я намѣренъ изучить въ другихъ случаяхъ.

<sup>3)</sup> Это и понятно, если принять во вниманіе строенія возможныхъ диброуровъ:



менѣе вѣроятныхъ:

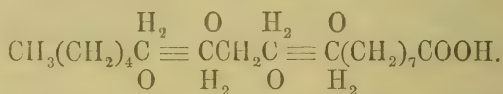


На ряду съ отщепленіемъ 2HBr идетъ однако, хотя и въ очень незначительной степени (особенно при дѣйствіи 4 частицъ КОН), отщепленіе 4HBr съ образованіемъ желаемого (пока не отдѣленнаго) соединенія  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , которое подлежитъ дальнѣйшимъ измѣненіямъ отъ дѣйствія кр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Доказательствомъ служитъ слѣдующее: если самое малѣйшее количество жидкаго масла (приблизительно съ 2 атомами Br въ частицѣ) растворить на холоду въ кр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и темно-коричнево-красный растворъ влить въ воду, то осаждается бурый осадокъ, уже слѣды котораго даютъ чрезвычайно ясную пирроловую реакцію <sup>1)</sup>.

Кристаллизацией изъ эфира и лигроина (послѣ предварительной очистки углемъ) получаютъ очень малыя количества <sup>2)</sup> бѣлаго тѣла съ т. пл.  $89^\circ - 93^\circ$ , содержащаго малыя количества Br и дающаго съ чрезвычайно легкою пирроловую реакцію.

Вѣроятно, образовалась найденная мною 9.12-дикетостеариновая кислота съ т. пл.  $96,5^\circ$  или 10.13-дикетостеариновая (неизвѣстная еще, но вѣроятно по своимъ свойствамъ близкая къ 9.12-дикетостеариновой кислотѣ) кислота (или смѣсь обѣихъ или ихъ фурановыхъ производныхъ):



Малыя количества полученнаго соединенія не позволили пока вполне идентифицировать его съ 9.12-дикетостеариновой кислотой или отличать его отъ нея, но самъ фактъ образованія изъ тетрабромстеариновой кислоты пирроловаго производнаго или вообще соединенія, способнаго давать т. н. пирроловую реакцію, служить подтвержденіемъ даннаго выше, найденнаго на основаніи окисленія сативинової кислоты, строенія линолової кислоты:



<sup>1)</sup> Тетрабромстеариновая кислота ни сама по себѣ, ни послѣ дѣйствія  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пирроловой реакціи съ укс.  $\text{NH}_4$  не даетъ.

<sup>2)</sup> Есть указанія на то, что при уловленіи точныхъ условій выходъ этого тѣла увеличится.

<sup>3)</sup> Изъ кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH} = \text{CHCH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  могла бы только путемъ невѣроятнаго асимметрическаго присоединенія  $\text{H}_2\text{O}$  къ тройнымъ связямъ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  образоваться 9.12-дикетостеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .



Нереагированіе же дибромюра исключаетъ для нея формулу:



Подобно дибромюру, полученному изъ тетрабромстеариновой кислоты дѣйствіемъ КОН, не даютъ также т. н. пирроловой реакціи продукты неполнаго бромированія сырой линоловой кислоты—безразлично какія относительныя количества кислоты и брома соединены между собою.

Случай образованія дибромированной ненасыщенной кислоты строе- нія:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHBrCH}=\text{CHCHBr}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , теоретически возмож- ный, при какомъ нибудь изъ опытовъ былъ бы обнаруженъ чуткой реакціей окрашиванія сосновой лучинки послѣ дѣйствія уксусно- аммоніевой соли.

Ни въ одномъ случаѣ и ни при какихъ перемѣнахъ пріемовъ я пирроловой реакціи съ не вполне бромированной линоловой кис- лотой не получилъ—вполнѣ согласно съ описанными выше фактами о дибромюрѣ изъ тетрабромстеариновой кислоты.

На основаніи вышеописаннаго изслѣдованія двухъ соединеній, не- посредственно получаемыхъ изъ природной линоловой кислоты, а именно тетраоксистеариновой кислоты съ т. пл.  $173^\circ$  и дающей при окисленіи гексилую и азелаиновую кислоты, а равно тетра- бромстеариновой кислоты съ т. пл.  $113,4^\circ$ , ведущей (послѣ отще- пленія приблизительно  $2\text{HBr}$  и дѣйствія кр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) къ продукту, дающему пирроловую реакцію, я считаю самымъ вѣроятнымъ стро- еніемъ линоловой кислоты:



Кромѣ того, упомянутая въ вступленіи другая предположенная возможность строенія:



опровергается тѣмъ, что продуктъ отщепленія  $2\text{HBr}$  изъ тетрабром- стеариновой кислоты не даетъ пирроловой реакціи, а равно продукты неполнаго бромированія сырой линоловой кислоты.

# 87. Обь изомерномъ превращеніи между метиленциклогексаномъ и метил-(1)-циклогексеномъ-(1,2) подь вліяніемъ іодистоводороднаго хинолина.

*А. Е. Фаворскаго.*

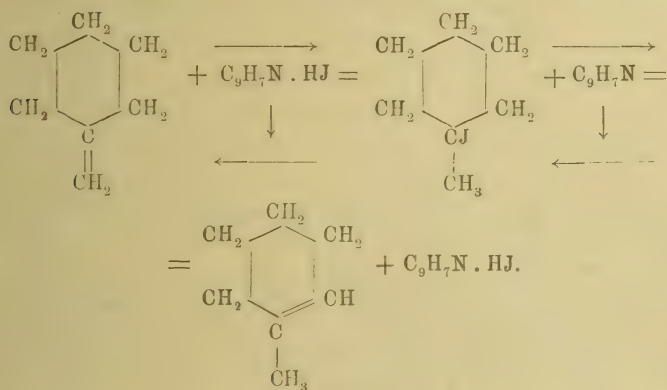
(Получено 7-го мая 1906 г.).

Въ мартовскомъ засѣданіи <sup>1)</sup> мною было сдѣлано сообщеніе о метиленциклогексанѣ по даннымъ, полученнымъ студ. И. Боргманомъ. Углеводородъ получался при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали на іодюръ циклогексилкарбинола, кипѣлъ при  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$  при 764 мм. и былъ характеризованъ производными (бромюръ, гликолъ, хлорнитрозитъ). Указанное сообщеніе было вызвано присланной для сообщенія въ томъ же засѣданіи замѣткой Н. Д. Зелинскаго и И. Ф. Гутта, относящейся къ тому же метиленциклогексану.

Углеводородъ полученъ названными авторами также изъ іодюра циклогексилкарбинола, но только не дѣйствіемъ спиртоваго ѣдкаго кали, а дѣйствіемъ хинолина, и оказался кипящимъ при  $108^{\circ}$ — $109^{\circ}$ . Основываясь на реакціи образованія углеводорода, Н. Д. Зелинскій и Гуттъ приняли его за метиленциклогексанъ. Значительное различіе въ температурѣ кипѣнія двухъ углеводородовъ, полученныхъ отнятіемъ частицы іодистаго водорода отъ одного и того же іодюра, дало мнѣ право высказать предположеніе, что углеводородъ Зелинскаго и Гутта не метиленциклогексанъ, а метил-1-циклогексенъ-1,2, образовавшійся какъ результатъ изомернаго превращенія метиленциклогексана въ условіяхъ его полученія. Опытъ такое предположеніе вполне подтвердилъ. Метиленциклогексанъ съ т. к.  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$  не измѣняется, если его нагрѣвать въ запаянной трубкѣ съ спиртовымъ ѣдкимъ кали при  $160^{\circ}$ , не измѣняется также, если его кипятить съ чистымъ хинолиномъ въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, но если къ хинолину прибавить нѣкоторое количество іодистоводороднаго хинолина, то получается среда, въ которой метиленциклогексанъ легко изомеризуется въ метил-1-циклогексенъ-1,2. Выдѣленный послѣ указанной обработки углеводородъ кипитъ главнымъ образомъ при  $109^{\circ}$ — $110^{\circ}$  при 748 мм., сравнительно небольшая часть при  $105^{\circ}$ — $109^{\circ}$ . Обработанный хлористымъ нитрозиломъ даетъ кристаллическій продуктъ, состава  $C_7H_{12}NOCl$  съ т. пл.  $96,5^{\circ}$ — $97^{\circ}$ . Свойства хлорнитрозита—

<sup>1)</sup> Протоколы засѣданій О. Х. Р. Ф. Х. О., 1906, № 3, 81.

рѣзко опредѣленная тем. плавленія и сравнительная прочность при храненіи—противорѣчатъ наблюденіямъ В. В. Марковникова <sup>1)</sup>, который вслѣдствіе легкой разлагаемости этого соединенія не могъ получить его изъ метил-1-циклогексена-1,2 настолько чистымъ, чтобы установить его составъ и опредѣлить температуру плавленія. Чтобы устранить это противорѣчіе студ. И. Боргманъ получилъ метил-1-циклогексенъ-1,2 изъ метил-1-циклогексанола дѣйствіемъ 10% водной щавелевой кислоты, какъ это дѣлали Зелинскій и Гуттъ. Углеводородъ кипѣлъ при 110°—111° при 765 мм. При присоединенія хлористаго нитрозила полученъ хлорнитрозитъ со всѣми свойствами того хлорнитрозила, который отвѣчаетъ продукту изомернаго превращенія метиленициклогексана, а отсюда слѣдуетъ, что и углеводороды, изъ которыхъ хлорнитрозиаты получены, тождественны. Самый ходъ превращенія метиленициклогексана въ метил-1-циклогексенъ-1,2 выражается слѣдующимъ образомъ:



Нужно думать, что реакція идетъ и въ обратную сторону, и устанавливается нѣкоторое постоянное отношеніе между исходнымъ углеводородомъ и продуктомъ его изомеризаціи. Иодистоводородный хинолинъ, повидимому, вообще можетъ служить хорошимъ изомеризаторомъ для непредѣльных углеводородовъ. На это, между прочимъ, указываетъ наблюденіе студ. Е. Попова, который нашелъ, что углеводородъ съ т. к. 121°—122,5°, полученный дѣйствіемъ спиртоваго ѣдкаго кали на іодюръ метил-1-циклогексилкарбинола-3 при кипяченіи съ хинолиномъ, содержащимъ іодистоводородный хинолинъ, превращается въ углеводородъ съ т. к. 128°—128,5°. Углеводородъ этотъ изучается.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 59.

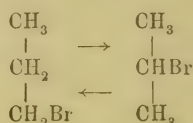


## 88. Обь обратимыхъ изомерныхъ процессахъ, имѣющихъ мѣсто при нагрѣваніи бромгидриновъ одноатомныхъ и двухъ-атомныхъ алкогoley. А. Е. Фаворскаго.

(Получено 7 мая 1906 г.)

Изъ бромгидриновъ одноатомныхъ спиртовъ изслѣдованы бромистые пропиль и изопропиль, изобутиль и третичный бутиль, изоамиль, вторичный и третичный амилы. Во всѣхъ случаяхъ, если подвергать нагрѣванію въ запаянной трубкѣ при температурахъ отъ  $180^{\circ}$  до  $250^{\circ}$  одинъ изъ изомеровъ, получается равновѣсная смѣсь всѣхъ возможныхъ изомеровъ съ тѣмъ же углероднымъ скелетомъ.

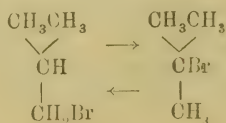
Для бромистыхъ пропиловъ имѣемъ равновѣсіе:



въ которомъ вторичный бромистый пропиль количественно преобладаетъ.

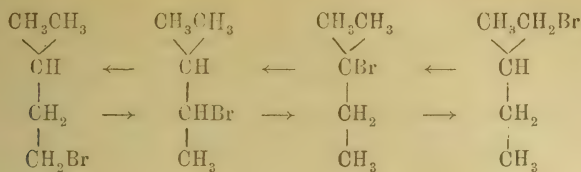
Обратная реакція совершается здѣсь вопреки указаніямъ Аронштейна, который, открывши способность нормальнаго бромистаго пропила превращаться при нагрѣваніи въ бромистый изопропиль, правильно указалъ, что превращеніе это ограничено предѣломъ, но, основываясь на своихъ недостаточно обстоятельныхъ наблюденіяхъ, сдѣлалъ неправильный выводъ о неспособности бромистаго изопропила обратно превращаться въ нормальный бромистый пропиль.

Аналогичное равновѣсіе по наблюденіямъ Толстопятова устанавливается при нагрѣваніи между бромистымъ изобутиломъ и бромистымъ третичнымъ бутиломъ:



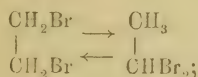
Количественно преобладаетъ третичный бромистый бутиль.

Бромистые амилы, производные изопентана, по даннымъ Э. Х. Брицмана даютъ такую сложную равновѣсную систему:

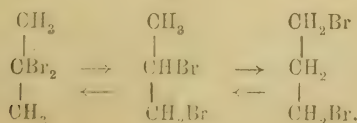


И здѣсь преобладающимъ по количеству изомеромъ является третичный, за нимъ слѣдуетъ вторичный и послѣднимъ количественно стоитъ первичный изомеръ.

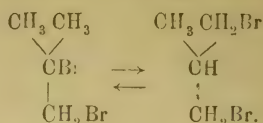
Изъ бромгидриновъ двуатомныхъ алкогелей, причисляя сюда альдегидные и кетонные дибромюры, студ. Жиневскимъ изслѣдованы бромистый этиленъ и бромистый этилиденъ, а Н. Н. Соколовымъ бромистый пропиленъ, бромистый триметиленъ и бром-ацетоль, бромистый изобутиленъ и бромистый метилтриметиленъ, бромистый нормальный и псевдобутилены. Картина превращеній при нагреваніи этихъ соединений вполне аналогична той, которую имѣемъ и при бромгидринахъ одноатомныхъ алкогелей; при нагреваніи одного изъ изомеровъ получаютъ всѣ остальные съ тѣмъ же ядернымъ скелетомъ, но относительно альдегидныхъ и кетонныхъ дибромгидриновъ, въ которыхъ оба пая брома стоятъ при одномъ ядерѣ, приходится отмѣтить, что въ условіяхъ изомерныхъ превращеній они оказываются настолько мало стойкими, что почти на-вѣрно превращаются въ другіе изомеры. Тѣмъ не менѣе и ихъ присутствіе въ равновѣсныхъ смѣсяхъ можетъ быть доказано; такъ бромистый этилиденъ и бромистый этиленъ даютъ равновѣсіе:



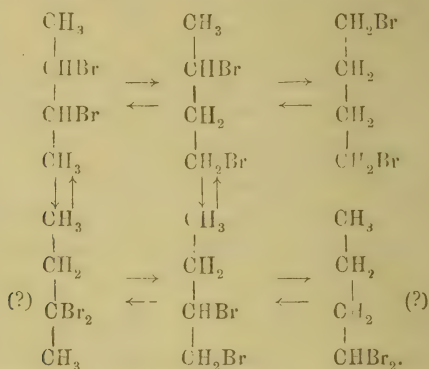
для бромистаго пропилена, бромистаго триметилена и бромацетола имѣетъ мѣсто равновѣсіе между тремя изомерами:



Для бромистыхъ изобутилена и метилтриметилена констатировано равновѣсіе:



При нагреваніи бромистыхъ нормального и псевдобутиленовъ установлена схема такого сложнаго равновѣсія:



Во всѣхъ случаяхъ въ продуктахъ превращенія наблюдается нѣкоторое количество бромистаго водорода и продуктовъ съ болѣе-шимъ, а при дибромгидринахъ и съ меньшимъ содержаніемъ брома. Механизмъ изслѣдованныхъ превращеній состоитъ въ послѣдовательно идущихъ выдѣленіи элементовъ бромистаго водорода и обратномъ присоединеніи ихъ въ иномъ порядкѣ. Распадъ бромгидриновъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода совершается не только подъ вліяніемъ нагреванія, но и подъ вліяніемъ каталитическаго дѣйствія разъ образовавшагося бромистаго водорода. Если понимать механизмъ реакціи указаннымъ образомъ, то къ правилу В. В. Марковникова, гласящему, что при присоединеніи элементовъ галоидоводородовъ галоидъ присоединяется исключительно къ наимѣнѣе гидрогенизованному углероду, слѣдуетъ внести существенную поправку: правило имѣетъ мѣсто при температурахъ, близкихъ къ обыкновеннымъ, при температурахъ высокихъ присоединеніе галоидоводородовъ къ этиленовымъ углеводородамъ идетъ въ двухъ направленіяхъ, хотя направленіе, согласное съ правиломъ, все таки преобладаетъ.

Преобладаніе въ равновѣсныхъ смѣскахъ третичныхъ формъ, предъ вторичными и этихъ послѣднихъ передъ первичными указываетъ на сравнительную степень ихъ стойкости; формы третичныя, кото-



оя исключительно или почти исключительно образуются при низкихъ температурахъ присоединеніемъ галондводорода къ этиленовымъ углеводородамъ, количественно преобладаютъ и при температурѣ высокой. Въ заключеніе нельзя не указать на сходство изученныхъ явленій изомерныхъ превращеній бромюровъ съ тѣми превращеніями, которыя наблюдаются для соединений таутомерныхъ въ обоихъ случаяхъ мы имѣемъ равновѣсныя смѣси структурныхъ изомеровъ, въ обоихъ случаяхъ ходъ превращеній находится въ зависимости отъ температуры, и различіе состоитъ только въ томъ, что изомерное превращеніе таутомеровъ идетъ уже и при обыкновенной температурѣ, бромюры же превращаются при температурѣ сравнительно высокой.

Мысль, высказанная А. М. Бутлеровымъ, что структурные изомеры не представляютъ формъ абсолютно постоянныхъ и могутъ переходить другъ въ друга съ большей или меньшей легкостью въ зависимости отъ ихъ природы, нашла подтвержденіе въ явленіяхъ таутомеріи, на что и было указано Кнорромъ; превращенія бромюровъ при нагрѣваніи подтверждаютъ мысль Бутлерова и для обычныхъ структурныхъ изомеровъ.

## 89. Изомерныя превращенія бромистыхъ пропиленовъ и бромистыхъ бутиленовъ подѣ вліяніемъ высокой температуры.

*Н. Н. Соковнина.*

(Получено 7-го мая).

При нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ въ теченіе 6 часовъ до  $230^{\circ}$ — $245^{\circ}$  бромистаго пропилена, значительная часть его остается неизмѣненной; послѣ многократныхъ фракціонированій изъ продукта реакціи удастся выдѣлать около 3% бромистаго триметилена и незначительное количество бромацетона. Низшія фракціи, содержащія неизмѣненный бромистый пропиленъ, снова подвергаются нагрѣванію, и въ результатъ такихъ повторныхъ нагрѣваній можно получить достаточное для изслѣдованія количество бромистаго триметилена.

Бромистый триметилень при такихъ же условіяхъ испытываетъ значительной мѣрѣ превращеніе въ бромистый пропиленъ; неизмѣненнаго бромистаго триметилена остается мало, а фракція, отвѣ-

чающая бромистому пропилену, выдѣленная послѣ многократныхъ перегонокъ изъ продукта реакціи, составляетъ по вѣсу около трети исходнаго продукта.

Вещества характеризованы уд. вѣсомъ, температурами кипѣнія, и въ нихъ опредѣлено содержаніе брома.

Бромацетолъ въ аналогичныхъ условіяхъ изомеризуется почти нацѣло. Послѣ его нагрѣванія не удается выдѣлить отвѣчающей ему чистой фракціи, и о томъ, что въ числѣ продуктовъ реакціи онъ присутствуетъ, можно судить лишь по изученію продуктовъ, полученныхъ при нагрѣваніи бромистаго пропилена, такъ какъ послѣдняго, какъ продукта болѣе доступнаго, можно брать въ работу значительно большія количества.

При нагрѣваніи до  $220^{\circ}$ — $230^{\circ}$  бромистаго нормальнаго и бромистаго псевдобутилена получены и выдѣлены всѣ четыре возможные изомера, въ которыхъ бромъ не стоитъ при одномъ атомѣ углерода. Кромѣ содержанія брома и темп. кипѣнія, вещества характеризованы при посредствѣ ихъ производныхъ. Образование бромюра  $\text{CH}_3\text{—CBr}_2\text{—C}_2\text{H}_5$  констатировать не удалось, а самъ этотъ бромюръ при нагрѣваніи почти нацѣло переходитъ въ смѣсь вышеуказанныхъ изомеровъ. Параллельно съ изомеризаціей идетъ образованіе монобромюровъ и трибромюровъ.

## 90. О реакціи порошковатаго ѣдкаго кали съ ацетиленовыми углеводородами.

*Н. Н. Соковнина.*

(Получено 7-го мая).

При дѣйствіи сухого ѣдкаго кали на смѣсь бромистаго нормальнаго и бромистаго псевдобутилена въ запаянной трубкѣ при  $100^{\circ}$  въ продолженіе 20 и болѣе часовъ, съ цѣлью опредѣленія въ этой смѣси количества нормальнаго бромистаго бутилена, продуктомъ реакціи оказался почти чистый диметилацетиленъ; изъ этого можно было заключить объ изомеризаціи этилацетилена въ условіяхъ опыта.

Тогда было изслѣдовано отношеніе къ ѣдкому кали чистаго этилацетилена. Онъ былъ приготовленъ изъ мѣднаго соединенія и проанализированъ. Темп. кип. его оказалась  $+8,5^{\circ}$ — $9^{\circ}$  при 752,5 мм.

у Брьюланта<sup>1)</sup>  $+ 18^{\circ}$ , у Ребуля<sup>2)</sup>  $+ 14^{\circ}$ — $14^{\circ},5$ ). Углеводородъ съ такими же свойствами получается съ выходомъ около 70% при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали на бромистый нормальный бутиленъ въ колбѣ съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ. Въ этихъ условіяхъ онъ удаляется изъ сферы реакціи по мѣрѣ образованія и не успѣваетъ подвергнуться изомеризаціи.

Чистый этилацетиленъ при дѣйствіи порошковатаго ѣдкаго кали переходитъ почти нацѣло въ диметилацетиленъ. Чистый диметилацетиленъ, освобожденный отъ однозамѣщенного изомера посредствомъ Бегалевскаго реактива, послѣ нагреванія снова даетъ реакцію на однозамѣщенный ацетиленовый углеводородъ. Такимъ образомъ здѣсь наблюдается обратимое изомерное превращеніе. Изомерныя превращенія ацетиленовыхъ углеводородовъ объясняются, какъ выяснили работы А. Е. Фаворскаго, послѣдовательными присоединеніями и отпаденіями ѣдкаго кали и дѣйствительно, при дѣйствіи ѣдкаго кали на сгущенный аллиленъ, получается твердое соединеніе, не диссоціирующее при атмосферномъ давленіи. Изслѣдованіе продолжается.

## 91. Анодное раствореніе мѣди и ртути.

*И. И. Жукова.*

(Получено 5-го мая).

При изученіи явленій растворенія мѣдныхъ и ртутныхъ анодовъ при электролизѣ въ растворахъ различныхъ солей, выяснилось, что валентность, съ которою идетъ данный металлъ въ растворъ, зависитъ отъ различныхъ условій. Прежде всего она зависитъ отъ того, способна ли данная соль къ образованію комплексовъ или нѣтъ. Въ томъ случаѣ, когда комплексовъ не образуется, анодъ идетъ въ растворъ съ вполне опредѣленнымъ соотношеніемъ іоновъ различной валентности между собой.

Въ тѣхъ же случаяхъ, когда одинъ изъ продуктовъ электролиза способенъ образовать комплексъ съ электролитомъ, это соотношеніе мѣняется въ сторону образованія того именно продукта электролиза, который вступаетъ въ комплексъ. Кромѣ того, здѣсь играетъ большую роль плотность тока и перемѣшиваніе раствора.

<sup>1)</sup> Ber. Ber. 8, 412 (1875)

<sup>2)</sup> C. R. 113, 591 (1891).



Быль изученъ электролизъ мѣди въ растворахъ  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$  и ртути въ растворахъ  $\text{KJ}$ ,  $\text{KSCN}$  и  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  съ прибавкой азотной кислоты.

**92. Объ эфиратахъ галоидныхъ соединений магнія. (Сообщеніе 10-е). О соединенияхъ бромистаго и іодистаго магнія съ алдегидами, кетонами и нѣкоторыми ихъ производными. Б. Н. Меншуткина.**

(Получено 5-го мая).

Болѣе подробно изслѣдованы соединения галоиднаго магнія съ бензалдегидомъ и ацетономъ состава  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$  (т. пл.  $159^\circ$ ),  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$  (т. пл.  $139^\circ$ ),  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (т. пл.  $92^\circ$ ) и  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (т. пл.  $106,5^\circ$ ). Изучены для нихъ кривыя растворимости ихъ въ бензалдегидѣ и ацетонѣ отъ  $0^\circ$  до темп. плавленія соответствующихъ соединений. Кромѣ того, были изслѣдованы взаимныя отношенія между двуэфиратомъ бромистаго магнія и хоральгидратомъ.

Изъ производныхъ алдегидовъ приготовлены соединения съ ацеталами,  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  и  $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , имѣющія т. пл.  $112^\circ$  и  $86^\circ$ ; системы этихъ соединений съ металалемъ и ацеталемъ характеризуются тѣмъ, что въ извѣстныхъ предѣлахъ концентрации получаютъ два несмѣшивающихся жидкихъ слоя.

Подробности всѣхъ опредѣленій будутъ приведены въ статьѣ, посвященной этимъ соединениямъ.

Изслѣдованіе продолжается.

**93. Дѣйствіе броммагнійфенилацетиленна на несимметрическій дихлорэтиловый эфиръ. Синтезъ фенилацетилен- $\beta$ -моноклорэтиловаго эфира. Ж. И. Гоучка.**

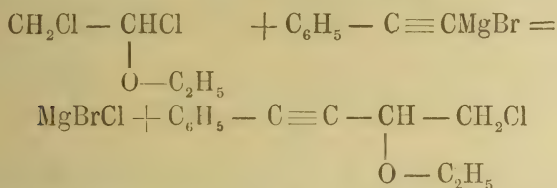
(Получено 7-го мая)

Дѣйствіе цинкорганическихъ соединений на галондопроизводныя эфиры въ Либеномъ, Аври и др. изучено очень давно. Амонэ <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> С. В. 138, 813, 975; 139, 59.

показалъ, что нѣкоторые изученныя имъ моногалондопроизводныя эфиры вступаютъ въ реакцію съ магниорганическими соединеніями и даютъ тѣ же продукты реакціи, какіе даютъ цинкорганическія соединенія. На основаніи этихъ литературныхъ данныхъ можно было ожидать, что и галондмагнійацетилены отнесутся аналогично къ указаннымъ эфирамъ. Экспериментальныя данныя вполне подтвердили это. При дѣйствіи броммагнійфенилацетилена (1 молекула) на дихлорэтиловый эфиръ (1 молекула) я получилъ фенилацетиленъ— $\beta$ -монохлорэтиловый эфиръ.

Образованіе его видно изъ слѣдующаго уравненія:

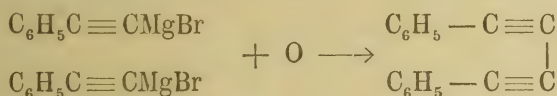


Полученный эфиръ—жидкость съ т. к.  $165^\circ - 167^\circ$  при 31 мм. давления; съ бромомъ даетъ кристаллическое вещество съ т. пл.  $5^\circ - 57^\circ$ .

#### 94. Дѣйствіе кислорода на броммагнійфенилацетиленъ. Ж. И. Гоучи.

(Получено 7-го мая).

При дѣйствіи кислорода на броммагнійфенилацетиленъ получаютъ дифенилдиацетиленъ съ т. пл.  $88^\circ$ :



С. А. Толкачевъ дѣлаетъ отъ имени авторовъ слѣдующія сообщенія:

#### 95. Къ вопросу о дигалловой кислотѣ Г. Шиффа. Л. Ф. Ильина.

(Получено 7-го мая).

Въ виду возбуждавшагося въ послѣднее время интереса къ дигалловой кислотѣ, авторъ считаетъ нужнымъ указать на результаты своихъ опытовъ по указанному вопросу.

Уже болѣе года тому назадъ, при выдѣленіи дигалловой кислоты изъ продуктовъ дѣйствія мышьяковой кислоты на галловую, какъ по способу Г. Шиффа, такъ и при различныхъ видоизмѣненіяхъ этого способа, автору ни разу не удалось получить тѣла, по составу и свойствамъ вполне отвѣчающаго дигалловой кислотѣ, описанной Г. Шиффомъ. При изученіи же аморфныхъ продуктовъ этой реакціи были выдѣлены двѣ различныя по своимъ свойствамъ фракціи. Обѣ хорошо растворимы въ водѣ и содержатъ довольно значительныя количества мышьяка. Каждая изъ этихъ фракцій обладаетъ нѣкоторыми присущими таннину свойствами, которыя однако, послѣ удаленія мышьяка сѣроводородомъ, ими утрачиваются.

Подробное изученіе различными способами очищенныхъ фракцій производится авторомъ въ настоящее время.

## 96. Матеріалы къ изученію химическихъ равновѣсій въ растворахъ.

*Е. Д. Волхонскаго.*

(Получено 6 мая).

Имѣемъ химически-обратимую систему:



нѣкоторое вещество  $A$ , реагируя на компоненты смѣшаннаго растворителя  $(x' R + x'' S)$ , даетъ новое вещество  $B$ . Коэффициенты  $x'$  и  $x''$  суть переменныя, опредѣляющія концентраціи компонентовъ растворителя; онѣ связаны условіемъ:  $x'' = F(x')$ , т. е. лишь одна изъ нихъ независима. Процессъ предполагается одиночнымъ (безъ побочныхъ реакцій) и вполне завершающимся между двумя данными значеніями  $x'$ :  $x'_m$  и  $x'_n$ . Въ случаѣ изотермической однородной системы выразителемъ состоянія равновѣсія служитъ *коэффициентъ превращенія*  $k$ , — отношеніе количества вещества  $A$ , превратившагося, къ количеству его, оставшемуся безъ переменны.  $k$  есть функція  $x'$ . Въ болѣе или менѣе общемъ видѣ зависимость между ними можетъ быть выражена гиперболически:

$$k = y := \frac{x'_p - x'_m}{x'_n - x'_p} \dots \dots \dots (1)$$

коэффициентъ превращенія при постоянномъ  $x'$  есть величина неизмѣнная.

Съ переходомъ къ изотермическому неоднородному равновѣсію



число элементовъ системы, а вмѣстѣ съ нимъ и число факторовъ равновѣсія увеличивается. На сцену выступаютъ: растворимость вещества  $A$ — $l_A$  и растворимость вещества  $B$ — $l_B$ . (Обѣ величины назовемъ *частными растворимостями*). Въ связи съ частными растворимостями стоитъ *растворимость* (терминъ условный) *общая*— $L$ .  $l_A$ ,  $l_B$  и  $L$  измѣняютъ свои значенія съ переменнѣй  $x$ .

Величинами  $l_A$ ,  $l_B$  и  $k$  состояніе изотермической неоднородной равновѣсной системы разсматриваемаго типа вполнѣ опредѣляется.

За все время существованія только твердой фазы  $A$ :

$$L_i = l_A i (1 + ki) \quad (i = m, m + 1, \dots n) \quad \dots \quad (2)$$

Условіемъ *устойчиваго* существованія въ системѣ только твердой фазы  $A$  будетъ:

$$Ki < \frac{l_B i}{l_A i} \quad \dots \quad (3)$$

За все время существованія только твердой фазы  $B$ :

$$\frac{L_i}{B} = l_B i \left(1 + \frac{1}{ki}\right), \quad \text{и} \quad (4)$$

условіемъ *устойчиваго* существованія только этой твердой фазы является:

$$Ki > \frac{l_B i}{l_A i} \quad \dots \quad (5)$$

Точка сосуществованія твердыхъ фазъ  $A$  и  $B$  опредѣляется условіемъ:

$$Ki = \frac{l_B i}{l_A i} \quad \dots \quad (6)$$

Величина общей растворимости въ этой точкѣ равна суммѣ частныхъ растворимостей:

$$\frac{L_i}{AB} = l_A i + l_B i \quad \dots \quad (7)$$

и не зависитъ отъ того, какимъ изъ двухъ веществъ твердая фаза выражена:

$$\frac{L_i}{A} = \frac{L_i}{B} \quad \dots \quad (8)$$

Величины  $l_A i$  и  $l_B i$  въ общемъ случаѣ здѣсь различны <sup>1)</sup>. Точка

<sup>1</sup> Нѣкоторыя аналогіи даютъ поводъ перенести указанныя соотношенія и на тѣ случаи, гдѣ растворитель, повидимому, не смѣшанный, и переменнѣй является температура. Въ частности кривая растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на всемъ ея протяженіи можетъ быть аналогизирована нашей кривой *общей растворимости*, и ея вѣтви до и послѣ перелома ( $32^\circ$ — $33^\circ$ ) могутъ и не представлять кривыхъ растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

сосуществованія твердыхъ фазъ  $A$  и  $B$  характеризуется изломомъ кривой общей растворимости. При конечныхъ значеніяхъ  $l_a$ ,  $l_b$  и  $k$  изломъ отсутствуетъ въ единственномъ случаѣ,—когда въ точкѣ сосуществованія  $\frac{d}{dx} k = \frac{d}{dx} \frac{l_b}{l_a}$ .

Изъ другихъ точекъ должна быть отмѣчена т. н. «индифферентная» точка,—точка, въ которой относительныя концентраціи  $R$  и  $S$  въ жидкой и устойчивой твердой фазахъ одинаковы. Внесеніе твердой фазы, не находящейся въ устойчивомъ равновѣсіи съ жидкой фазой для этой точки, не вызываетъ измѣненія относительныхъ концентрацій  $R$  и  $S$  жидкой фазы. Прочность устойчивой твердой фазы здѣсь такова же, какъ и внѣ системы.

Вліяніе температуры на рассматриваемую неоднородную систему идетъ по двумъ направленіямъ: а) мѣняется коэффициентъ превращенія, и б) измѣняютъ свою величину частныя растворимости. Графическое построеніе линій сосуществованія твердыхъ фазъ приводитъ къ пространственнымъ фигурамъ.

Существованіе равновѣсной обратимой системы изслѣдуемаго вида предполагаетъ химическое взаимодействіе между компонентами смѣшаннаго растворителя. Мѣрою этого взаимодействія (отвлекаясь отъ незначительныхъ измѣненій объема системы) примемъ тепловой эффектъ. Возьмемъ растворитель даннаго состава и смѣшаемъ его съ избыткомъ одного изъ компонентовъ его, напр.  $S$ . Выдѣлившуюся при смѣшеніи теплоту отнесемъ къ 1 грамммолекулѣ другого компонента— $R$ . Полученную величину назовемъ калорическимъ потенциаломъ растворителя взятаго состава относительно  $S$  и обозначимъ его чрезъ  $P_s k$  (указатель  $k = m, m+1, \dots n$ ) при перемѣнѣ относительныхъ ролей  $R$  и  $S$  получимъ калорическій потенциалъ  $P_R k$ .

Между теплотой образованія  $Q$  твердой фазы  $B = ApRqS$  изъ  $A$  и  $(pRqS)$ , калорическимъ потенциаломъ индифферентной точки для  $B—P_R i$  и потенциаломъ точки сосуществованія  $A$  и  $B—P_R c$  существуетъ простая зависимость:

$$Q = P_R i - P_R c = P_s c - P_s i.$$

Экспериментальная сторона дѣла находится лишь въ стадіи развѣдочныхъ опытовъ. Изъ двухъ изслѣдованныхъ системъ одна ( $U(SO_4)_2—H_2SO_4—H_2O$ ) оказалась не удовлетворяющей требованію одиночности процесса, другая ( $BaSO_4—H_2SO_4—H_2O$ ), будучи случаемъ предѣльнымъ ( $l_a$  очень мала), не представляетъ сверхъ того всѣхъ данныхъ, необходимыхъ для полной провѣрки теоріи. Въ

виду этого я ограничусь здѣсь приведеніемъ главнѣйшихъ фактическихъ данныхъ, относящихся къ этимъ системамъ.

Система  $\text{BaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Опредѣленіе общей растворимости дало слѣдующіе результаты:

Процент. содержаніе $\text{H}_2\text{SO}_4$ относительно $\text{H}_2\text{O}$	Колич. растворенна- го $\text{BaSO}_4$ въ грамм- мол. на латрѣ.
73,83%	0,0001
78,04	0,0005
80,54	0,0013
83,10	0,0035
85,78	0,0138
88,08	0,0524
93,17	0,2132

$t = 25^\circ$ .

Изслѣдованіе состава твердыхъ фазъ обнаружило невѣрность данныхъ Берцелиуса. Асбестовидный осадокъ, стоящій въ равновѣсіи (устойчивомъ) съ жидкой фазой, содержащей отъ 84% до 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имѣетъ составъ  $\text{BaSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ , а не  $\text{BaSO}_4\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , какъ принялъ послѣдній. Съ 93% и выше твердая фаза выражена безводною кислотою солью:  $\text{BaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . Точка сосуществованія  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  при обыкновенной температурѣ лежитъ около 84%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Таковая же точка для  $\text{BaSO}_4\cdot(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaSO}_4\text{H}_2\text{SO}_4$  находится около 93%.

Съ повышеніемъ температуры область концентрацій  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , стоящихъ въ равновѣсіи съ  $\text{BaSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  постепенно, выклинивается. Между  $50^\circ$  и  $60^\circ$  лежитъ точка сосуществованія всѣхъ трехъ солей. Выше этой температуры  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  существуютъ вплоть до  $152^\circ - 154^\circ$ , гдѣ кислая соль разлагается.

Теплота образованія  $\text{BaSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  изъ  $\text{BaSO}_4$  и  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  по калориметрическимъ опредѣленіямъ оказалась равною 2996 кал.

Расчетъ изъ калорическихкихъ потенціаловъ далъ 2712 кал.

Для теплоты образованія  $\text{BaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  изъ  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственными значеніями оказались: 3549 и 3674.

Константа равновѣсія, вычисленная для области 73,83—84%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  въ предположеніи реакціи:  $\text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4$



$(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (концентрація  $\text{BaSO}_4$  въ этой области считалась постоянной) дала значенія, проходящія чрезъ максимумъ:

$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	$K$
73,83	$10^{-4}$ 0,074
78,04	„ 0,196
80,54	„ 0,244
83,10	„ 0,252
84,00	„ 0,131

При другихъ возможныхъ предположеніяхъ константа непрерывно растеть съ концентраціей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Система:  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Ходъ коэффициента превращенія и общей растворимости (опредѣленія совершались при помощи спектрофотометра) данъ въ нижеприведенныхъ таблицахъ.

Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ въ $\%$	Растворимость въ грамм. на литръ.	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ въ $\%$	Коэффициентъ пре- вращенія.
37,07 $\%$	0,00290	0,44 $\%$	0,00
50,13	0,00075	41,62	0,15
58,87	0,00076	51,28	0,20
65,13	0,00175	59,94	0,28
69,93	0,00185	68,02	0,42
74,20	0,00135	75,33	1,12
76,90	0,00120	82,23	7,16
77,84	0,00180	89,25	69,60
79,85	0,00170	93,73	$\infty$
85,07	0,00210		
90,79	0,00081		

Анализъ твердыхъ фазъ далъ довольно запутанные результаты. Осадки, повидимому, лишь очень медленно приходятъ къ однородности.

Точно установленными могутъ считаться лишь соли:  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , изъ нихъ двѣ послѣднія до сихъ поръ не были извѣстны.

Исслѣдованіе системы: сафранитъ— $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  лишь начато. Сдѣлано предварительное опредѣленіе хода коэффициента превращенія.

Продолженіе работы оставляю за собой.

## 97. О мѣдныхъ соляхъ фениламино-уксусной кислоты. Г. Л. Стадникова.

(Получено 7-го мая).

Исслѣдователи аминокислотъ всегда обращаютъ вниманіе на ихъ мѣдныя соли, какъ на весьма характерныя соединенія; обыкновенно указываются лишь среднія соли, полученныя дѣйствіемъ углекислой мѣди или ея гидратной окиси на водный растворъ аминокислоты. Что же касается мѣдной соли фениламиноуксусной кислоты, то о ней встрѣчается лишь бѣглое указаніе у Тиманна <sup>1)</sup>, который говоритъ, что соль образуется при дѣйствіи амміачнаго раствора мѣднаго купороса на водный растворъ аминокислоты и представляетъ кристаллы голубого цвѣта; результатовъ анализа Тиманнъ не приводитъ, между тѣмъ какъ рядомъ же сообщаетъ числовыя данныя объ опредѣленіи барія, магнія и серебра въ соотвѣствующихъ соляхъ.

При полученіи мѣдной соли въ условіяхъ Тиманна я могъ констатировать образованіе солей самыхъ разнообразныхъ цвѣтныхъ оттѣнковъ и съ различнымъ процентнымъ содержаніемъ мѣди, что зависѣло отъ количества взятыхъ въ реакцію амміака, мѣднаго купороса и аминокислоты; однѣ изъ солей оказывались устойчивыми, другія легко разлагались, а нѣкоторыя изъ нихъ содержали сѣру въ видѣ сѣрной кислоты. Это обстоятельство заставило ближе исслѣдовать мѣдныя соли, вызывая ихъ образованіе въ строго опредѣленныхъ условіяхъ относительно количествъ реагирующихъ веществъ.

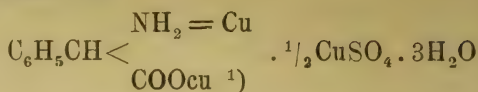
Въ настоящее время изучены:

1) Средняя соль —  $[C_6H_5 - CH(NH_2) - COO]_2Cu \cdot H_2O$  — представляетъ мелкіе кристаллы свѣтло-синяго цвѣта, нерастворимые въ водѣ, растворимые въ амміакѣ съ синимъ цвѣтомъ;

2) основная —  $C_6H_5 - CH(NH_2) - COOCu - OH \cdot H_2O$  — мелкіе кристаллы голубого цвѣта, нерастворимые въ водѣ, легко растворяющіеся въ амміакѣ; изъ раствора выпадаетъ по удаленіи амміака въ пустотѣ; при кипяченіи воды, въ которой суспендирована соль, послѣдняя разлагается съ выдѣленіемъ окиси мѣди;

<sup>1)</sup> Ber. Ber. 13, 384 и 14, 1968.

3) комплексная соль:



послѣднее соединеніе представляет тонкій порошокъ свѣтло-голубого цвѣта, нерастворимый въ водѣ, растворимый въ избыткѣ амміака; при кипяченіи воды, въ которой суспендирована соль, послѣдняя разлагается съ выдѣленіемъ окиси мѣди; въ слабой соляной кислотѣ соль легко растворяется.

## 98. О процессахъ, наблюдаемыхъ при раствореніи мѣди или ея окиси въ ѣдкомъ кали.

*Г. Н. Антонова и Б. В. Малышева.*

(Получено 7-го мая).

При сплавленіи мѣди въ присутствіи воздуха или ея окиси съ ѣдкимъ кали получается синяя масса, которая при раствореніи въ водѣ даетъ темно-синій растворъ, подобный амміачному раствору окиси мѣди. Растворъ этотъ обезцвѣчиваетъ нѣкоторое количество перманганата. Въ 1884 году Крюсъ <sup>1)</sup>, производившій подобный опытъ, нашелъ, что если расплавленную массу растворять на холоду въ водѣ, то получается желтый осадокъ, дающій реакціи «высшихъ кислородныхъ соединений», какія именно не указано. Такъ какъ реакція обезцвѣчиванія перманганата можетъ зависѣть отъ самыхъ разнообразныхъ причинъ, нужно было попутно продѣлать другія реакціи. Предварительно были испытаны исходныя вещества; продажная щелочь обезцвѣчиваетъ перманганатъ, ибо содержитъ перекись.

При сплавленіи щелочи на воздухѣ образуется значительное количество перекиси; стало бытъ при раствореніи окиси мѣди можно было бы ожидать образованія высшихъ формъ; но окись мѣди дѣйствуетъ каталитически на перекиси (вѣрнѣе сказать, придерживаясь номенклатуры Энглера <sup>3)</sup>)—псевдокаталитически, такъ какъ въ водномъ растворѣ удается уловить промежуточную фазу реакціи, въ виду чего ихъ обнаружить не удается.

<sup>1)</sup> cu =  $\frac{1}{2}$  Cu; о строеніи соли въ статьѣ.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 17, 2593 (1884).

<sup>3)</sup> Zeit. anorg. Chem. 29.



Въ виду сказаннаго вышеупомянутое явленіе обезцвѣчиванія перманганата синимъ растворомъ должно быть приписано отнюдь не высшимъ кислороднымъ соединеніямъ, что подтверждается отсутствіемъ реакціи съ титаносѣрной кислотой, а низшимъ.

При нагреваніи синей массы выше  $360^{\circ}$  наступаютъ явленія диссоціаціи окиси мѣди; образующаяся закись, растворяясь въ щелочи, является причиной реакціи на перманганатъ, а при продолжительномъ нагреваніи выпадаетъ желтый осадокъ закиси мѣди.

## 99. Нитрованіе предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами. (Сообщеніе 4-е). *М. И. Коновалова.*

(Получено 7-го мая).

Излагаются выводы о самомъ нитрованіи и правильности въ измѣненіи физическихъ свойствъ ряда нитро- и амидопроизводныхъ предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами. Исслѣдованіе продолжается.

## 100. О циклическихъ алдегидахъ общей

формулы  $C_nH_{2n-1}-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$  и объ ихъ производныхъ. *Н. Д. Зелинскаго.*

(Получено 7 мая).

Рядъ этихъ соединеній, мало извѣстныхъ пока, былъ мною полученъ болѣе года тому назадъ различными синтетическими реакціями: окисленіемъ соответствующихъ спиртовъ, реакціей магній-органическихъ соединеній съ ортомуравьинымъ <sup>1)</sup> эфиромъ или муравьиной кислотой. Последняя реакція была предложена мной. Такъ какъ недавняя работа Валлаха <sup>2)</sup> содержитъ указанія на суберановый алдегидъ, не изолированный пока въ чистомъ состояніи, то я и принужденъ теперь уже сообщать имѣющіяся у меня

<sup>1)</sup> Способъ Бодру-Чичибабина.

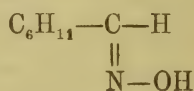
<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 345, 149.

данныя, какъ объ этомъ семичленномъ кольчатомъ алдегидѣ, такъ и о другихъ представителяхъ циклическихъ алдегидовъ.

Гексагидробензойный алдегидъ; объ этомъ веществѣ сообщаю данныя, которыхъ не имѣется въ литературѣ. Въ зависимости отъ условій синтетической реакціи образованія этого алдегида препараты его иногда обладаютъ способностью полимеризоваться и переходить въ метагексагидробензойный алдегидъ состава:

$(C_6H_{11}-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix})_3$ . Послѣдній представляетъ тоненькія иголки съ т. пл.  $202^\circ$ .

Изъ другихъ производныхъ упомяну объ оксимѣ гексагидробензойнаго алдегида: онъ кристаллизуется изъ легкаго погона бензина длинными блестящими иголочками съ т. пл.  $90^\circ-91^\circ$ ; эта форма отвѣчаетъ, повидимому, гексагидробензсиналдоксиму:



Алдегидъ метилциклопентана  $CH_3-C_5H_8-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ .

Исходнымъ матеріаломъ служилъ хлоридъ съ т. к.  $131^\circ-133^\circ$ , полученный охлореніемъ нефтяного метилпентаметилена. Синтетически изъ этого хлорида приготовленный алдегидъ имѣетъ ниже слѣдующія свойства: т. к.  $151^\circ-153^\circ$  (754 мм.);  $d_{40}^{20} = 0,8866$ , оксимъ его перегоняется  $115^\circ-116^\circ$  при 13 мм. давленія. Семикарбазонъ этого алдегида представляетъ кристаллическую массу, плавящуюся при обыкновенной температурѣ.

Относительное положеніе группъ метильной и алдегидной пока не установлено: возможно, что здѣсь смѣсь двухъ изомеровъ.

Алдегидъ гексагидробензиловый  $C_6H_{11}-CH_2-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$

Полученъ изъ хлорида  $C_6H_{11}-CH_2Cl$  (т. к.  $96^\circ-98^\circ$  при 100 мм.). Гексагидробензиловый алдегидъ обладаетъ т. к.  $184,5^\circ-186^\circ$ ; его уд. вѣсъ  $d_{40}^{20} = 0,9087$ . Семикарбазонъ плавится при  $162^\circ-163^\circ$ . Оксимъ въ теченіе долгаго времени остается жидкимъ.

Запахъ у алдегида пріятный, освѣжающій; напоминаетъ запахъ розоваго масла.

Алдегидъ циклогептана или суберановый былъ полученъ, исходя изъ хлорциклогептана (т. к.  $65^{\circ}$ — $66^{\circ}$  при 21 мм.). Темпер. кипѣнія алдегида  $190^{\circ}$ — $190,5^{\circ}$  при 748 мм., его  $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,9411$ . Семикарбазонъ послѣ перекристаллизаціи изъ метиловаго спирта далъ т. пл.  $157^{\circ}$ — $157,5^{\circ}$ . Оксимъ его перегоняется при  $125^{\circ}$ — $127^{\circ}$  (14 мм.). Т. образ. алдегидъ циклогептана впервые былъ полученъ у меня въ лабораторіи и болѣе года тому назадъ послѣдованъ въ химически чистомъ состояніи, на что обращаю вниманіе въ виду цитированной выше работы Валлаха.

### 101. О гликолѣ состава $C_{10}H_{22}O_2$ .

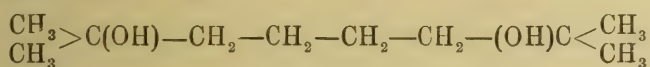
*Н. Д. Зелинскаго.*

(Получено 7 мая).

Соединеніе это, какъ исходный матеріалъ для дальнѣйшей работы, синтезировано реакціей магнійіодметила на адипиновый эфиръ.

Ожидаемый гликолъ получается при этой реакціи въ теоретическихъ количествахъ. Кристаллизуясь изъ горячаго бензола или толуола, онъ выпадаетъ призмами, сильно преломляющими свѣтъ; т. пл.  $94^{\circ}$ . Изъ горячей воды кристаллизуется перисторасположенными пластинками.

Строеніе гликола опредѣляется вышеуказанной реакціей образованія этого тѣла:



диметил - (2,7) - октавдиоль - (2,7).

При обработкѣ на холоду бромистоводородной кислотой получаютъ дибромидъ, плавящійся при  $59^{\circ}$ — $60^{\circ}$ .

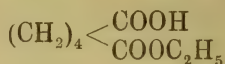
### 102. О кислотѣ эфира адипиновой кислоты. *Н. Д. Зелинскаго.*

(Получено 7 мая).

Это соединеніе найдено было, какъ побочный продуктъ при верификаціи адипиновой кислоты. Температура кипѣнія его  $164^{\circ}$



(11 мм.), но и при обыкновенномъ давленіи онъ перегоняется безъ разложенія при  $284^{\circ}$ , застывая въ кристаллическую стекло-видную массу, которая плавится около  $37^{\circ}$ . Принимая во вниманіе строеніе кислаго эфира адипиновой кислоты:



видно, что тѣло это, благодаря присущей ему реакціонной способности, можетъ служить интереснымъ исходнымъ матеріаломъ для предстоящихъ синтетическихъ работъ.

### 103. Къ реакціи между перекисью водорода и дифениламиномъ въ сѣрнокисломъ растворѣ. А. М. Ушакова.

(Получено 7-го мая).

При дѣйствіи  $\text{H}_2\text{O}_2$  на дифениламинъ въ сѣрнокисломъ растворѣ получаются 2 кислородъ содержащихъ продукта окисленія, по составу—производныя дифениламина. Производное, имѣющее составъ  $\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_2$ , при накаливаніи съ цинковой пылью даетъ дифенилбензидинъ. Производное  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  растворяется въ щелокахъ и даетъ бензойный эфиръ, такъ что кислородъ находится въ немъ, всего вѣроятно, въ видѣ гидроксила. При пропусканіи тока черезъ дифениламинъ, растворенный въ сѣрной кислотѣ, съ сѣрной кислотой уд. в. 1,5 какъ электролитомъ на катодѣ,—происходитъ также окисленіе дифениламина, и продуктъ окисленія при накаливаніи съ цинковой пылью также даетъ дифенилбензидинъ.

### 104. Такъ называемыя кристаллически-жидкія и обыкновенныя азоксисоединенія. Θ. Ф. Ротарскаго.

(Получено 7-го мая).

Для того, чтобы опредѣлить разницу между т. н. кристаллически-жидкими и обыкновенными азоксисоединеніями, изслѣдовано 8 соединеній: азоксибензолъ, 3 азокситолуола, 3 азоксианизола и *n*-азоксифенетолъ. Найдено, что: 1) лиbermanовскую нитрозо-реакцію даютъ только тѣ азоксисоединенія, которыя плавятся въ кристал-

ическую жидкость; 2) если къ кипящему раствору азоксисоединенія въ уксусной кислотѣ прилить немного соляной кислоты (1,19), то изъ нерастворимыхъ въ соляной кислотѣ азоксисоединеній только кристаллически-жидкія даютъ красное окрашиваніе; 3) фильтровальная бумага, насыщенная растворомъ обыкновенныхъ, почти бѣлыхъ, азоксисоединеній, будучи выставлена на солнечный свѣтъ, очень скоро—при нѣкоторыхъ азоксисоединеніяхъ почти моментально—расцвѣтъ въслѣдствіе перехода азокси- въ оксиазосоединенія; кристаллически-жидкія азоксисоединенія лимонно-желтыя не измѣняютъ свѣта даже послѣ нѣсколькихъ мѣсяцевъ стоянія на солнечномъ свѣтѣ. Изъ *n*-азоксианизола не удастся получить оксиазосоединенія даже дѣйствіемъ сѣрной кислоты: получается только смола.

Параазоксианизоль Гаттермана рѣзко отличается отъ азоксисоединеній и по свойствамъ своимъ вполне подходитъ къ третичнымъ биснитрозиламъ Байера: азоксианизоль Гаттермана, какъ и биснитрозила, образуется при стояніи нитрозоанизола въ закрытой банкѣ, плавится съ зелеными нюансами, не измѣняется при плавленіи со щелочью, трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. При дѣйствіи соляной кислоты биснитрозиль долженъ переходить въ биснитрозиловую кислоту, а азоксисоединеніе оставаться безъ измѣненія, въ дѣйствительности же при дѣйствіи соляной кислоты въ эфирномъ растворѣ изъ азоксианизола Гаттермана получается бѣлое вещество, плавящееся при  $137^{\circ}$ — $138^{\circ}$  безъ муты, но оно содержитъ хлоръ и понижаетъ температуру прозрачности азоксианизола Гаттермана.

## 105. Кристаллизаціонная способность веществъ. *II. П. Веймарна.*

(Получено 7-го мая).

По наиболѣе распространенному воззрѣнію существуетъ особый классъ веществъ, не способныхъ вообще къ кристаллизаціи, или крайней мѣрѣ способныхъ къ ней лишь въ очень слабой степени<sup>1)</sup>,—этому классу веществъ присвоено названіе «коллоиды».

<sup>1)</sup> См. Нернстъ. Теоретическая химія, стр. 337. Менделѣевъ. Основы химіи, стр. 44. Хвольсонъ. Курсъ Физики. Т. 1, стр. 554.

Въ одномъ изъ своихъ сообщеній <sup>1)</sup> я обосновалъ положеніе, что такъ называемое коллоидальное состояніе есть вполне универсальное свойство вещества, а также высказалъ мысль, что и всѣ коллоиды могутъ и должны получаться въ кристаллахъ.

Исслѣдовавъ условія выдѣленія въ твердомъ состояніи изъ растворовъ различной степени пересыщенія около сотни веществъ <sup>2)</sup>, изъ которыхъ большинство уже получено въ кристаллическомъ состояніи, и собравъ литературныя данныя, относящіяся къ интересующему меня вопросу, я пришелъ къ заключенію, что подраздѣленіе веществъ на способныя и неспособныя къ кристаллизаціи основано на недоразумѣніи, проистекающемъ изъ того, что выводы о кристаллизационной способности тѣлъ дѣлались при условіяхъ, по существу несравнимыхъ.

Въ предшествующихъ сообщеніяхъ <sup>3)</sup> мною показано, что скорость кристаллизаціи зависитъ во-первыхъ отъ взаимоотношенія растворителя и раствореннаго вещества, а во-вторыхъ отъ степени пересыщенія раствора, поэтому, если желательно сравнить кристаллизационную способность двухъ тѣлъ, то необходимо оперировать съ растворами одинаковой степени пересыщенія и подобрать растворитель такъ, чтобы его вліяніе на растворенныя вещества не вызвало бы какихъ-нибудь явленій, тормозящихъ кристаллизацію только для одного изъ тѣлъ. Впрочемъ, послѣднее условіе имѣетъ значеніе почти исключительно для, такъ называемыхъ, обратимыхъ коллоидовъ.

Если, для примѣра, хотѣли бы сравнить кристаллизационную способность какого-либо необратимаго неорганическаго коллоида, напр. гидрата окиси кремнія, съ хорошо кристаллизующейся солью,

<sup>1)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906.

<sup>2)</sup> Кромѣ перечисленныхъ въ первомъ сообщеніи веществъ, мною описаны, при тѣхъ же условіяхъ, пересыщенные растворы-студни слѣдующихъ

вольфрамовокислыя соли	} Cu, Ag, Ca, Sr, Ba,	
молибденовокислыя соли		Zn, Cd, Al, Mn,
кремнекислыя соли		Fe, Co, Ni.

Эти системы представляютъ тотъ интересъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ (работая съ растворами умѣренныхъ концентрацій) получаютъ легко, такъ называемые, гидрозольные растворы, быстро самопроизвольно переходящіе въ дифференцированные студни. Для осуществленія реакціи двойного обмѣна, я пользовался крѣпкими растворами натріевыхъ солей перечисленныхъ кислотъ съ одной стороны, а съ другой—растворами хлорноватокислыхъ, азотнокислыхъ и сѣрнистыхъ солей указанныхъ металловъ.

<sup>3)</sup> Протоколы засѣданій О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля, 2 марта и 6 апрѣля 1906.



пр.  $\text{NaCl}$ , то надо было бы приготовить насыщенные растворы этихъ веществъ и подвергнуть ихъ медленному испаренію.

Понятно, что для гидрата кремнезема наиболѣе удобно, въ виду его чрезвычайно малой растворимости, для полученія насыщеннаго раствора, осуществить реакцію двойного обмѣна въ *слабыхъ* растворахъ, а для того, чтобы его пересытить и родить вновь вещество, удаляющееся на кристаллообразованіе, необходимо, чтобы одинъ изъ растворовъ медленно но постоянно текъ къ другому. Ясно, что такой способъ не представитъ, по существу, ничего отличнаго отъ медленнаго испаренія насыщеннаго раствора.

Вотъ если бы при такихъ условіяхъ гидратъ окиси кремнія получился въ кристаллахъ, то можно было бы сказать что это вещество не способно къ кристаллизаціи. Но опытъ показываетъ и надо было ожидать, на основаніи высказанныхъ мною взглядовъ на зависимость кристаллизаціи отъ степени пересыщенія, что гидратъ окиси кремнія въ этихъ условіяхъ получается въ вполнѣ чистыхъ кристаллахъ (Фреми). Наконецъ, другой кристаллическій гидратъ окиси кремнія полученъ Довери (1847) медленнымъ испареніемъ солянокислаго раствора гидрата кремнезема подъ колономъ воздушнаго насоса.

Ясно, что для полученія одинаковыхъ по размѣрамъ кристалловъ гидрата кремнезема и  $\text{NaCl}$  потребуются весьма значительно различающіяся промежутки времени, такъ какъ количество строительнаго матеріала для кристаллообразованія, находящагося въ растворахъ, совершенно не одинаковы; но этотъ фактъ, очевидно, не можетъ служить аргументомъ къ утвержденію, что гидратъ окиси кремнія обладаетъ меньшей способностью къ кристаллизаціи, чѣмъ  $\text{NaCl}$ . Чтобы возразиться отъ этого заключенія достаточно вспомнить тѣ гигантскіе кристаллы  $\text{SiO}_2$ , которые встрѣчаются въ природѣ, а также то что при высокихъ температурахъ (подъ давленіемъ) насыщающій тѣломъ въ растворѣ кремнезема является именно кварцъ, что то показалъ Шафгейтль (1845), нагревая гидратъ кремнезема водою въ котлѣ Папина.

Не можетъ быть сомнѣній, что и  $\text{NaCl}$ , если можно было бы попытаться для него водные растворы чрезвычайной степени пересыщенія, получился бы въ видѣ студня (примѣромъ подобнаго рода можетъ служить приведенное въ моемъ первомъ докладѣ <sup>1)</sup> полученіе  $\text{NaCl}$  изъ бензолныхъ пересыщенныхъ растворовъ).

<sup>1)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906.

Для подтвержденія высказываемаго мною взгляда, я не имѣлъ надобности въ экспериментированіи, такъ какъ существуетъ цѣлый рядъ работъ, посвященныхъ опытамъ полученія труднорастворимыхъ, такъ называемыхъ, коллоидальныхъ и аморфныхъ тѣлъ въ кристаллическомъ состояніи,—работъ, отчасти уже забытыхъ, такъ какъ иначе нельзя объяснить тотъ фактъ, что почти во всѣхъ современныхъ курсахъ химіи и физики приводится утвержденіе о неспособности коллоидовъ къ кристаллизаціи, между тѣмъ какъ изъ обычно приводимаго перечня необратимыхъ коллоидовъ уже давно всѣ получены въ прекрасно образованныхъ кристаллахъ; полагаю, что это произошло вслѣдствіе чисто эмпирическаго характера вышеупомянутыхъ работъ и отсутствія въ нихъ общихъ идей, связывающихъ ихъ въ одно цѣлое.

Общій способъ полученія нерастворимыхъ веществъ въ кристаллическомъ состояніи былъ данъ Фреми (1866) въ его статьѣ «Sur un mode général de cristallisation des composés insolubles», но идея этого способа высказана была еще Масэ (1853).

Такимъ образомъ получены въ прекрасно образованныхъ кристаллахъ: гидраты окисей кремнія, алюминія, свинца, магнія, многіе сульфиды,  $PbSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $BaCO_3$ , щавелевокислый кальцій, борнокислый и хромовокислый барій и проч. <sup>1)</sup>

Очевидно, что взявъ лучший растворитель, или осуществляя такую реакцію полученія даннаго тѣла, которая протекаетъ съ весьма большой медленностью, необходимо также ждать образованія хорошихъ кристалловъ для веществъ, такъ называемыхъ, коллоидальныхъ и аморфныхъ.

Такимъ способомъ Шультенъ <sup>2)</sup> и друг. осуществили кристаллизацію цѣлаго ряда тѣлъ:  $Al_2(OH)_6$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Cd(OH)_2$  и проч. На другихъ способахъ я не останавливаюсь, ибо они ничего новаго по существу не вносятъ.

Такъ какъ мною въ одномъ изъ прежнихъ сообщеній <sup>3)</sup> высказана была мысль о всеобщности кристаллическаго состоянія для веществъ вообще, то необходимо показать, что не только соединенія, но и элементы при ихъ выдѣленіи изъ растворовъ должны получиться

<sup>1)</sup> Macé. C. R. 38, 825 (1853). Dufet. C. R. 106, 1238 (1888). Doveri. Ann. Ch. Pharm. (3) 21, 46 (1847). Payen. An. Ch. Pharm (2), 66, 49 (1837). Fremy C. R. 63, 714 (1866).

<sup>2)</sup> de Schulten. C. R. 101, 72 (1885); 105, 1265 (1887); 109, 266 (1889); 122, 1427 (1896).

<sup>3)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906 г.

ясно образованныхъ кристаллахъ, если только избѣжать значительныхъ пересыщеній (гидрозоли металловъ, получаемыхъ реакціей восстановления). Для этого очевидно нужно, чтобы реакція образования элемента протекала либо въ чрезвычайно слабыхъ растворахъ, либо скорость ея была бы очень мала, такъ какъ оба эти фактора обуславливаютъ высказанное выше требованіе.

Подтвержденіемъ этого служитъ работа Аверкіева <sup>1)</sup>, который улучшилъ въ ясно образованныхъ кристаллахъ золото, платину и желѣзо темъ медленнаго восстановления растворовъ солей этихъ металловъ. и быстраго восстановления въ крѣпкихъ растворахъ, какъ мною замѣчено въ одномъ изъ сообщеній <sup>2)</sup>, золото (а по наблюденію Аверкіева и платина) въ ясныхъ кристаллахъ не получается. Что же касается кристаллизационной способности обратимыхъ коллоидовъ, то о ней уже мною сказано въ одномъ изъ докладовъ <sup>3)</sup>, и приведены примѣры и условій ихъ кристаллизаціи.

Надо еще замѣтить, что склонность къ кристаллизаціи веществъ вообще изъ сильно пересыщенныхъ растворовъ различна въ зависимости отъ взаимоотношеній ихъ съ растворителемъ, вслѣдствіе возникающей ассоціированности частицъ, поэтому только въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно говорить о меньшей или большей склонности къ кристаллизаціи тѣлъ.

Ясно, что и для, такъ называемаго кристаллоида можно подобрать такой растворитель, что черезъ взаимодействіе съ нимъ можетъ выдѣляться вязкая полутвердая жидкость (пересыщенный раствор), а не чистое кристаллическое вещество. Примѣры подобнаго рода мною уже приведены раньше.

Итакъ: Осуществляя выдѣленія веществъ изъ растворовъ при условіи, чтобы пересыщеніе было не слишкомъ велико, мы все-таки получимъ кристаллы.

На основаніи всего вышесказаннаго, я считаю, что положеніе высказанное мною въ сообщеніи «Коллоидальное состояніе, какъ особое свойство вещества» <sup>4)</sup> о томъ, что при соответственныхъ условіяхъ всѣ вещества одинаково способны къ кристаллизаціи, является вполнѣ.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 34, 828.

<sup>2)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906.

<sup>3)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 6 апрѣля 1906.

<sup>4)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906.



Очевидно это положеніе можетъ быть перенесено всецѣло на расплавленные вещества (переохлажденіе здѣсь играетъ роль пересыщенія), какъ то вытекаетъ изъ изслѣдованій Таммана, а также на растворы-сплавы.

## 106. Положеніе такъ называемыхъ коллоидальныхъ веществъ въ области растворовъ. Взаимная растворимость твердыхъ жидкостей. *И. П. Веймарна.*

(Получено 7-го мая).

На основаніи изслѣдованія условій полученія веществъ, перечисленныхъ мною въ одномъ изъ сообщеній<sup>1)</sup> и въ примѣчаніи предшествующаго доклада, изъ растворовъ различной степени пересыщенія, достигаемаго реакціей двойного обмѣна, выясняется вполнѣ положеніе, такъ называемыхъ, коллоидальныхъ веществъ въ области растворовъ, что и можетъ быть выражено слѣдующей схемой (стр. 939).

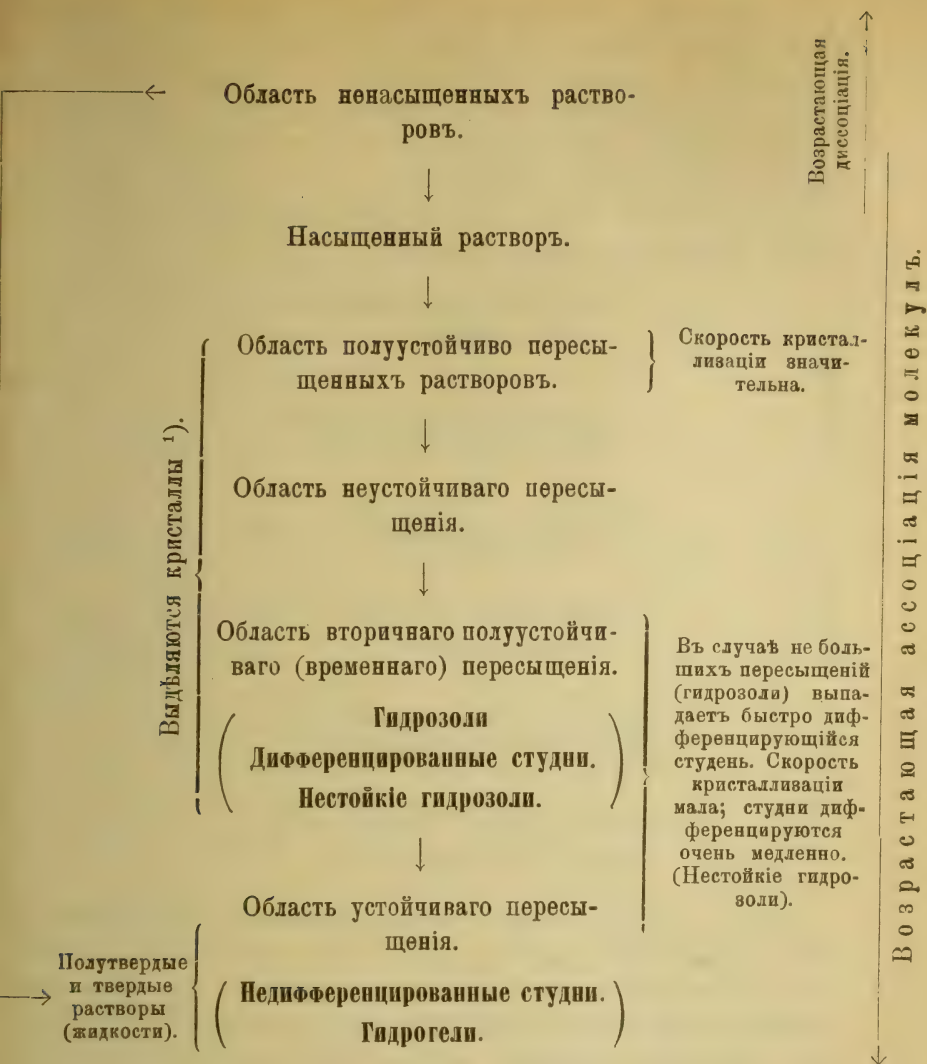
Схема эта вполнѣ аналогична той, которую можно, въ особенности на основаніи изслѣдованій Таммана, построить для расплавленныхъ системъ, составленныхъ изъ одного рода молекулъ (стр. 939).

Очевидно, что пересыщенный растворъ, получаемый путемъ двойного обмѣна, можно также разсматривать, съ понятными само собою ограниченіями, какъ быстро переохлажденный растворъ, полученный подѣ соответственнымъ давленіемъ при высокой температурѣ.

Исходя изъ такой точки зрѣнія и принявъ во вниманіе, что мною осуществлено около ста растворовъ въ состояніи твердыхъ жидкостей<sup>2)</sup>, а также изслѣдованія Леманна, получившаго подобные же твердые растворы нѣкоторыхъ веществъ путемъ непосредственнаго охлажденія, вполнѣ естественно придти къ заключенію,

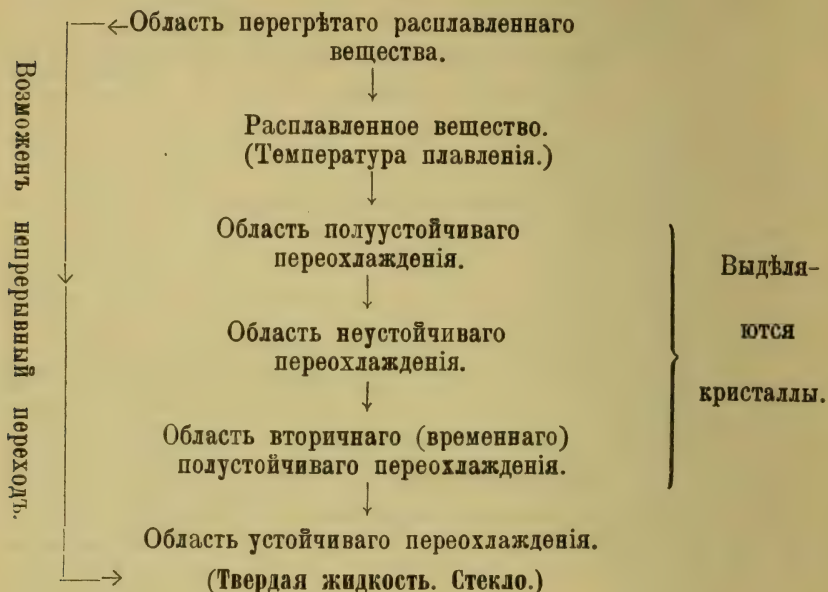
<sup>1)</sup> Протоколъ засѣданія О. Х. Ф. Х. О. 2 февраля 1906.

<sup>2)</sup> Надо замѣтить, что при полученіи студней путемъ двойного обмѣна могутъ представиться слѣдующіе три случая въ зависимости отъ растворимости какъ исходныхъ, такъ и конечныхъ продуктовъ обмѣна. Если получаемый двойнымъ разложеніемъ растворъ сильно пересыщенъ только по отношенію къ одной изъ солей и не пересыщенъ другими, то въ предѣлѣ имѣемъ недифференцированный студень. Въ случаѣ же пересыщенія и по отношенію ко второй соли образуется, при максимумѣ концентраціи, недифференцированный студень, въ которомъ, какъ въ цементъ, вкраплены кристаллики этой соли. Наконецъ, въ случаѣ образованія хорошо растворимой двойной соли, получающійся вначалѣ студень растворяется въ быткѣ реактива.



<sup>1)</sup> Насыщающимъ тѣломъ въ зависимости отъ пересыщенія и температуры являются вообще вещества неодинаковыя по составу. Напр., для растворовъ кремнезема при высокой температурѣ насыщающимъ тѣломъ является  $\text{SiO}_2$ ; при обыкновенной же температурѣ изъ растворовъ умѣреннаго пересыщенія выдѣляются кристаллогидраты, полученные Довери и Фреми. Надо еще замѣтить, что разграниченіе между кристаллическими осадками и недифференцированными студнями провести крайне трудно, ибо ясно, что при малой величинѣ комочковъ, составленныхъ изъ неправильно расположенныхъ и уродливо образованныхъ кристалликовъ (большинство, такъ называемыхъ, аморфныхъ осадковъ)

что примѣненіемъ чрезвычайно быстраго и сильнаго охлажденія (изслѣдованія Таммана еще болѣе утверждаютъ въ приводимомъ положеніи) къ растворамъ и сплавамъ (т. е. быстро перейдя изъ области, гдѣ кристаллизація не совершается, такъ какъ система находится выше точки равновѣсія, въ область, гдѣ скорость кристаллизаціи растворителя и раствореннаго вещества равна нулю), мы получимъ растворъ двухъ твердыхъ жидкостей или, какъ его называютъ, твердый аморфный растворъ.



Такимъ образомъ является возможнымъ осуществить растворъ твердыхъ жидкостей, концентраціи которыхъ будутъ отвѣчать любой точкѣ кривой растворимости или кривой плавкости, безъ образованія криогидрата или эвтектической смѣси; принимая во вниманіе, что варьируя температуру и давленіе, мы можемъ продолжить кривую растворимости за предѣлы обычныхъ температуръ, а также, что многіе металлы и расплавленные вещества смѣшиваются во всѣхъ отно-

совершенно нѣтъ возможности отличить ихъ отъ мелкихъ капелекъ твердой жидкости или отъ кусочковъ недифференцированнаго студня, получающихся вслѣдствіе механическихъ причинъ. Но можно съ несомнѣнностью утверждать (см. мои прежнія сообщенія), что большинство, такъ называемыхъ, аморфныхъ осадковъ есть спутанный агрегатъ неправильно расположенныхъ чрезвычайно мелкихъ кристалликовъ.



шеніяхъ, станетъ вполне понятно, что концентрации такихъ растворовъ, подобно обыкновеннымъ жидкимъ растворамъ, могутъ быть измѣняемы въ весьма широкихъ предѣлахъ. А такъ какъ газы растворяются другъ въ другъ во всѣхъ пропорціяхъ, то становится яснымъ, что высказанный взглядъ есть частный случай слѣдующаго положенія:

Вещества, находящіяся въ состояніи, которое характеризуется тѣмъ, что молекулы не имѣютъ правильной ориентировки въ пространствѣ, могутъ быть получены въ видѣ растворовъ, концентрации которыхъ измѣняются въ весьма широкихъ предѣлахъ.

Это положеніе логически вытекаетъ изъ механически-молекулярнаго представленія о веществѣ, что мною и будетъ показано въ статьѣ.

Конечно, реальное осуществленіе такихъ твердыхъ растворовъ для всѣхъ тѣлъ встрѣтить практическія затрудненія, въ виду малой теплопроводности нѣкоторыхъ веществъ, а также ограниченности нашихъ средствъ въ примѣненіи большихъ давленій и низкихъ температуръ, но тѣмъ не менѣе я позволю себѣ утверждать, что рано или поздно это будетъ осуществлено.

Особенно надо надѣяться, что сплавы металловъ, какъ вещества, обладающія хорошей теплопроводностью, при быстромъ охлажденіи, достигаемомъ примѣненіемъ сжиженныхъ газовъ, легко получатся въ видѣ, какъ принято называть, твердыхъ аморфныхъ растворовъ.

Исслѣдованіе продолжается.

---

## 107. О дѣйствіи азотистой кислоты на изобутиленъ. *К. В. Сидоренко.*

(Получено 9 мая).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

---

## 108. () сплавахъ магнія съ никкелемъ.

*Н. И. Степанова.*

(Получено 11 мая).

Сплавы этихъ металловъ изслѣдованы по методу плавкости въ соединеніи съ изученіемъ ихъ структуры. Діаграмма плавкости подробно изучена въ предѣлахъ концентраціи отъ чистаго магнія до 30% ат. никкеля. Въ этомъ промежуткѣ кривая характеризуется одной эвтектической точкой (10% ат. Mg., 507°), переходной точкой (750°), почти отвѣчающей сплаву состава  $Mg_2Ni$  (66,6% ат. Mg) и максимумомъ (1180°) при концентраціи въ 33,3% ат. Mg, что соотвѣтствуетъ молекулярной формулѣ  $MgNi_2$ .

Такимъ образомъ, магній съ никкелемъ даетъ два соединенія:

$Mg_2Ni$  (двумангіевый никкелидъ).

$MgNi_2$  (двуниккелидъ магнія).

Изученіе микроструктуры сплавовъ подтверждаетъ этотъ выводъ.

Есть указанія на существованіе еще одного соединенія, болѣе богатого никкелемъ, составъ котораго еще не установленъ съ точностью.

Составъ сплавовъ провѣряется анализомъ.

Сплавы, содержавшіе никкеля болѣе 50% вѣсов., приготовлялись въ электрической криптольной печи. Температуры измѣрены помощью регистрирующаго пирометра.

## 109. Потенціалъ и природа сплавовъ.

*(Сообщеніе 4-е). Н. А. Пушкина.*

(Получено 11 мая).

Въ дополненіе къ своимъ предыдущимъ изслѣдованіямъ авторъ сообщаетъ результаты наблюденій надъ 4-мя новыми системами:  $Al+Cu$ ,  $Al+Ag$ ,  $Sn+Cr$  и  $Sn+Bi$ .

Изученіе системъ  $Sn | \frac{1}{2} H_2SO_4 | SnBi_x$  и  $Sn | \frac{1}{2} KOH | SnCr_x$  указало на отсутствіе определенныхъ соединеній въ обоихъ случаяхъ: достаточно прибавить къ хрому, какъ и къ висмуту, 5% атомныхъ олова, чтобы потенціалъ сплава былъ почти равенъ потенціалу чистаго олова, разность потенціаловъ равна 10—15 милливольтамъ, тогда какъ система  $Sn | \frac{1}{1} H_2SO_4 | Bi$  даетъ 0,440 вольтъ, а система  $Sn | \frac{1}{1} KOH | Cr$  даетъ 0,300 вольтъ.

Для сплавовъ алюминія съ мѣдью и серебромъ наблюдается совсѣмъ другая картина. Обѣ послѣднія системы изслѣдовались въ растворѣ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Когда содержаніе  $\text{Cu}$  въ сплавѣ достигаетъ 50 атом.  $\%$ , то кривая электродвижущей силы даетъ рѣзкій разрывъ, образуется соединеніе  $\text{AlCu}$ , потенциалъ котораго по отношенію къ чистому  $\text{Al}$  равняется приблиз. 1,30 вольта.

Аналогичные результаты дали системы  $\text{Al} \mid \text{Ca}(\text{OH})_2 \mid \text{AlAg}_x$ . При содержаніи въ сплавѣ  $\text{Ag}$  въ количествѣ большемъ, чѣмъ 50 атомн.  $\%$ , сплавы имѣютъ потенциалъ по отношенію къ чистому алюминію равный прибл. 1,40 вольта. Это указываетъ на существованіе соединенія  $\text{AlAg}$ , аналогичнаго  $\text{AlCu}$ . Если присовокупить къ этому, что Гейкокъ и Невилль указали на вѣроятность существованія соединенія  $\text{AlAu}$ , то получается вполне опредѣленный типъ для соединеній  $\text{Al}$  съ тяжелыми металлами первой группы:  $\text{AlCu}$ ,  $\text{AlAg}$  и  $\text{AlAu}$ .

Изъ лабораторіи органической химіи Московскаго Университета.

## О мѣдныхъ соляхъ фениламиноуксусной кислоты.

Г. Л. Стадникова.

Въ числѣ другихъ характерныхъ для аминокислотъ соединеній обыкновенно изслѣдователями приводятся мѣдныя соли, получаемыя дѣйствіемъ углекислой мѣди или гидрата ея окиси на водный растворъ аминокислоты; эти соединенія въ большинствѣ хорошо растворимы въ горячей водѣ, изъ которой выпадаютъ при медленномъ охлажденіи въ красивыхъ кристаллахъ; въ этихъ условіяхъ надо ожидать, конечно, образованія среднихъ солей, что и наблюдалось до сихъ поръ; мѣдныхъ же солей аминокислотъ другого типа, насколько мнѣ извѣстно, получено не было.

Въ частности о мѣдной соли фениламиноуксусной кислоты встрѣчаются лишь бѣглыя указанія у Тиманна, который въ одномъ сообщеніи <sup>1)</sup> говоритъ, что она образуется при дѣйствіи амміачнаго раствора мѣднаго купороса на водный растворъ аминокислоты, а въ другомъ <sup>2)</sup>—что соль голубого цвѣта выпадаетъ при обработкѣ сѣрномѣдной солью аммоніевой соли фениламиноуксусной

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 13, 384.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 14, 1968.



кислоты; ни въ томъ ни въ другомъ случаѣ Тиманнъ не даетъ анализа полученной имъ соли, между тѣмъ какъ рядомъ приводитъ результаты опредѣленія барія, магнія и серебра въ соотвѣтствующихъ соляхъ аминокислоты. Эльберсъ <sup>1)</sup> и Штекениусъ (Stäckeniусъ) <sup>2)</sup> не говорятъ совсѣмъ о мѣдной соли этой кислоты.

Желая приготовить эту соль, я остановился прежде всего на общемъ методѣ полученія мѣдныхъ солей аминокислотъ и дѣйствовалъ углемѣдной солью на кипящій растворъ аминокислоты въ водѣ; дѣйствительно образовалась голубая мѣдная соль, но она не растворялась въ кипящей водѣ и, слѣдовательно, не могла быть отдѣлена отъ избытка углемѣдной соли. Тогда я обратился къ методу, указанному Тиманномъ, но при нѣсколькихъ пробныхъ опытахъ замѣтилъ образованіе солей самыхъ разнообразныхъ цвѣтныхъ оттѣнковъ въ зависимости отъ количества прибавленнаго мѣднаго купороса, а также и отъ другихъ условій (температура, количество амміака); одні изъ этихъ солей оказывались довольно стойкими и могли быть сохранены, другія же при стояніи подъ водой въ обыкновенныхъ условіяхъ температуры и въ отсутствіи свѣта разлагались, темнѣли, окраска ихъ принимала грязный цвѣтъ, что указывало на выдѣленіе окиси мѣди. Какъ показали результаты опредѣленія мѣди въ нѣкоторыхъ соляхъ, которыя были предварительно отфильтрованы, промыты водой до полного удаленія сѣрномѣдной соли, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ, ни въ одномъ случаѣ у меня не было однородной соли; кромѣ того въ нѣкоторыхъ соляхъ можно было обнаружить качественной реакціей присутствіе сѣрной кислоты, какъ таковой. Такимъ образомъ можно думать, что и Тиманнъ не имѣлъ въ своихъ рукахъ однородной соли, а слѣдовательно и не могъ получить при анализѣ удовлетворительныхъ результатовъ.

Чтобы выдѣлить однородныя соли, я рѣшилъ остановиться на слѣдующемъ методѣ изслѣдованія: точно отвѣшенное количество фениламиноуксусной кислоты растворялось въ избыткѣ амміака при слабомъ нагреваніи (до 30°), и когда растворъ принималъ комнатную температуру, къ нему прибавлялось соотвѣтствующее количество точнаго раствора мѣднаго купороса ( $\frac{1}{10}$  мол. на литръ). Избытокъ амміака удалялся подъ уменьшеннымъ давленіемъ при нагреваніи до 50°—60° до полного обезцвѣчиванія прежде синяго

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 227, 344.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 11, 2002.

раствора. Послѣ охлажденія соль переносилась на взвѣшенный въ воздушносухомъ состояніи фильтръ, промывалась водою, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ и отставлялась на ночь при комнатной температурѣ. На другой день фильтръ съ солью взвѣшивался, откуда опредѣлялся выходъ соли. Въ фильтратѣ отъ мѣдной соли и промывныхъ водахъ опредѣлялось количество сѣрной кислоты обыкновеннымъ аналитическимъ способомъ, откуда можно было вывести заключеніе о томъ, вся ли сѣрная кислота взятаго мѣднаго купороса выдѣлилась въ видѣ сѣрнокислаго аммонія, или же часть ея въ видѣ сѣрномѣдной соли вошла въ комплексное соединеніе съ солью аминокислоты. Фильтратъ отъ сѣрнобариевой соли могъ служить для опредѣленія не вошедшей въ реакцію мѣди взятаго купороса, если бы такое явленіе имѣло мѣсто при опытѣ. Такой методъ давалъ возможность довольно точно учитывать количества какъ вошедшихъ въ реакцію, такъ и не прореагировавшихъ веществъ, за исключеніемъ кристаллизационной воды, которая могла повысить соответствующимъ образомъ выходъ мѣдной соли; опредѣленіемъ процентнаго содержанія мѣди можно было контролировать заключеніе по выходу о числѣ молекулъ воды въ томъ случаѣ, когда соли являлись неустойчивыми и легко разлагались при нагреваніи.

#### Экспериментальная часть.

Для опытовъ была взята кислота, полученная дѣйствіемъ цианистаго калия и хлористаго аммонія на бензойный альдегидъ <sup>1)</sup>; она возгонялась при 265° и при анализѣ дала слѣдующіе результаты:

0,1555 гр. кислоты дали 0,0840 гр. воды и 0,3633 гр. углекислоты.

Вычислено для  $C_8H_9NO_2$  Н 5,95%; С 63,57%.

Найдено Н 6,04%; С 63,73%.

Средняя соль— $[C_6H_5-CH(NH_2)-COO]_2Cu \cdot H_2O$ .

(1 мол. аминокислоты и  $\frac{1}{2}$  мол.  $CuSO_4$ ).

Въ реакцію введено 0,2022 гр. аминокислоты въ указанныхъ условіяхъ и 6,7 куб. сант. раствора  $CuSO_4$ . Мѣдная соль отфильтрована, причемъ въ фильтратѣ не удалось обнаружить сколько нибудь замѣтныхъ слѣдовъ мѣди (амміакъ и желѣзноплатиновая пара).

0,2197 гр. воздушносухой соли дали 0,0444 гр. окиси мѣди, откуда найдено  $Cu$  16,15%.

Вычислено для  $[C_8H_9NO_2]_2Cu \cdot H_2O - Cu$  16,66%.

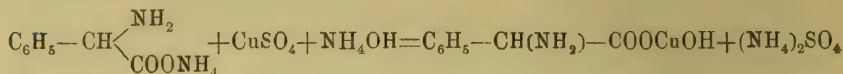
<sup>1)</sup> Н. Д. Зелинскій и Г. Стадниковъ. Ж. Р. Х. О. Протоколъ засѣданія 2 февр. 1906 г.; Ж. Р. Х. О. 38, 722.

Въ виду простоты состава мѣдной соли остальные опредѣленія не производились.

Соль представляетъ мелкіе кристаллы свѣтлосіаго цвѣта, нерастворимые въ водѣ, растворимые въ амміакѣ.

Основная соль  $C_6H_5-CH(NH_2)-COOCu.OH.H_2O$ .

I опытъ. Количества аминокислоты и мѣднаго купороса взяты по уравненію



0,1606 гр. аминокислоты въ амміачной средѣ обработаны 10,6 куб. сан. раствора мѣднаго купороса. Соль голубого цвѣта растворяется въ избыткѣ амміака, по удаленіи котораго выпадаетъ въ мелкокристаллическомъ видѣ. Въ фильтратѣ отъ соли слѣдовъ мѣди не обнаружено.

0,2485 гр. воздушносухой соли послѣ прокаливанія дали 0,0778 гр. окиси мѣди. Найдено Cu 25,02%.

Вычислено для  $C_6H_5NO_3Cu.H_2O$  Cu 25,56%.

II опытъ. Аминокислоты 0,1332 гр.; Раствора  $CuSO_4$ —8,8 куб. сант. Мѣдной соли въ воздушносухомъ состояніи получено 0,2200 гр. или 100,27% теоретическаго выхода.

Изъ фильтрата отъ мѣдной соли и промывныхъ водъ выдѣлено 0,2014 гр. сѣрнобаріевой соли; отсюда найдено для  $H_2SO_4$ —0,0846 гр., что составляетъ 97,91% сѣрной кислоты, взятой въ реакцію въ видѣ мѣднаго купороса.

Въ фильтратѣ отъ сѣрнобаріевой соли не удалось обнаружить присутствія мѣдной соли. Основная соль сравнительно непостоянна; при кипяченіи амміачнаго раствора съ цѣлью удалить амміакъ было замѣчено, что соль быстро разлагается, выдѣляя окись мѣди; то же явленіе наблюдается, если соль суспендировать въ дистиллированной водѣ и затѣмъ воду вскипятить: тотчасъ же начинается выдѣляться окись мѣди.

Комплексная соль.

0,3175 гр. аминокислоты растворены въ небольшомъ количествѣ слабаго амміака при незначительномъ нагрѣваніи; къ образовавшейся аммоніевой соли прибавлено 42,05 куб. сант. раствора мѣднаго купороса; сразу же образовалась соль и запахъ амміака исчезъ; оказалось, что если еще прибавить каплю амміака, то началъ запахъ его слышенъ, но послѣ взбалтыванія исчезаетъ; въ виду этого растворъ амміака прибавлялся по каплямъ до тѣхъ



поръ, пока запахъ его не оставался и послѣ взбалтыванія; такой приемъ удачно замѣнялъ необходимость брать избытокъ амміака и затѣмъ удалять его въ пустотѣ. Отсѣвшая соль была блѣдно-голубоваго цвѣта, а водный растворъ оказался совершенно безцвѣтнымъ. Воздушносухой соли получено 0,7648 гр. или 95,8% теоретического выхода.

Въ фильтратѣ отъ мѣдной соли и промывныхъ водахъ найдено 0,3313 гр. сѣрной кислоты (0,8056 гр.  $\text{BaSO}_4$ ) или 80,45% сѣрной кислоты, взятой въ реакцію въ видѣ мѣднаго купороса.

Въ фильтратѣ отъ сѣрнобаріевой соли присутствія солей мѣди не обнаружено.

Такимъ образомъ изъ синтеза видно, что вся взятая мѣдь пошла на образованіе соли, сѣрной же кислоты вошло въ составъ комплекса нѣсколько меньше  $\frac{1}{2}$  мол.

#### Анализъ.

1) 0,1420 гр. воздушносухой соли послѣ прокаливанія дали 0,0604 гр. окиси мѣди. Найдено  $\text{Cu}$  33,92%.

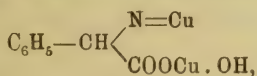
Выч. для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH} \begin{matrix} \text{N}=\text{Cu} \\ \text{COOCu} \end{matrix} \frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cu}$  33,43%.

2) 0,2235 гр. воздушносухой соли растворены въ соляной кислотѣ при нагреваніи; послѣ осажденія хлористымъ баріемъ получено 0,0630 гр. сѣрно-ислого барія. Найдено  $\text{H}_2\text{SO}_4$  11,85%.

Выч. для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH} \begin{matrix} \text{N}=\text{Cu} \\ \text{COOCu} \end{matrix} \frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  12,98%.

Анализъ наоборотъ указываетъ на избытокъ мѣди и недостатокъ сѣрной кислоты въ полученной соли.

Это обстоятельство легко разъясняется слѣдующимъ опытомъ. Если незначительное количество соли взболтать въ теченіе 5—10 минутъ со слабымъ амміакомъ и затѣмъ отфильтровать, то въ амміачномъ растворѣ послѣ подкисленія соляной кислотой ясно обнаруживается присутствіе сѣрной кислоты дѣйствіемъ хлористаго барія; мѣди же обнаружить не удалось. Очевидно комплексная соль при избыткѣ амміака распадается съ выдѣленіемъ элементовъ сѣрной кислоты и переходитъ, вѣроятно, въ основную



содержащую сѣрной кислоты; если такой распадъ происходитъ въ готовой соли, то тѣмъ болѣе это будетъ имѣть мѣсто въ моментъ образованія комплексной соли, и, слѣдовательно, избытокъ

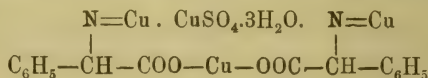
сѣрной кислоты въ фильтратѣ и недостатокъ въ мѣдной соли становятся понятными.

Такимъ образомъ и по синтезу и по анализу составъ комплексной соли можетъ быть выраженъ формулой  $C_6H_5NO_2Cu_2^{1/2}SO_4 \cdot 3H_2O$ .

При рѣшеніи вопроса, какое строеніе придать этой соли, надо принять во вниманіе способность ея при дѣйствіи амміака выдѣлять элементы сѣрной кислоты, не выдѣляя въ то же время мѣди, что ясно указываетъ на образованіе основной соли; такое превращеніе можетъ претерпѣвать лишь тотъ атомъ мѣди, который связанъ съ карбоксиломъ; послѣднее заключеніе подтверждается фактомъ гладкаго образованія основной соли фениламиноуксусной кислоты.

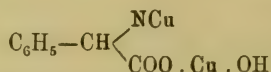
Отсюда слѣдуетъ выводъ, что въ этой комплексной соли одинъ атомъ мѣди связанъ съ карбоксилами двухъ частицъ аминокислоты, а два другіе атома соединены съ двумя азотами аминокруппъ; съ этой солью и даетъ комплексъ частица мѣднаго купороса, связанная съ 3 частицами воды.

Такимъ образомъ соли можно придать слѣдующее строеніе:



Интересно, что въ данномъ случаѣ можно провести аналогію между мѣднымъ купоросомъ, въ которомъ одна или нѣсколько частицъ кристаллизаціонной воды могутъ быть замѣнены соответствующимъ числомъ молекулъ амміака; въ комплексной соли можно себѣ представить двѣ недостающія частицы воды въ мѣдномъ купоросѣ замѣщенными аминокруппами.

Наиболѣе вѣроятный ходъ образованія комплексной соли будетъ слѣдующій: сперва образуется средняя соль изъ двухъ молекулъ аминокислоты и одной молекулы окиси мѣди; двѣ другія молекулы реагируютъ съ двумя аминокруппами средней соли; если въ растворѣ нѣтъ избытка амміака, то четвертая молекула мѣднаго купороса вступаетъ въ комплексное соединеніе съ образовавшейся солью; при наличности же амміака выдѣляется новая частица окиси мѣди, которая разрушаетъ среднюю соль и приводитъ къ образованію двухъ частицъ основной соли



Комплексная соль представляетъ порошокъ блѣдноголубого цвѣта,

вершено нерастворимый въ холодной водѣ, разлагающійся въ пещей съ выдѣленіемъ окиси мѣди; въ амміакѣ растворяется. же при  $130^{\circ}$  соль разлагается, и опредѣленіе кристаллизаціонной ды въсовымъ путемъ является невозможнымъ.

Представляется интереснымъ изучить условія перехода солей ной въ другую.

Эти опыты, интересные въ смыслѣ выясненія химическаго характера аминогруппы аминокислоты, позволяютъ предполагать, что другія аминокислоты способны давать аналогичныя соли въ со- вѣтствующихъ условіяхъ.

Исслѣдованіе продолжается.

Москва, 5 мая 1906 года.

въ химической лабораторіи Кіевского Политехническаго Института.

## Д. Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера.

### Статья XVI.

Нитрование предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами.

#### Сообщеніе 4.

М. И. Коновалова.

Изложенный въ трехъ сообщеніяхъ матеріалъ о нитрованіи предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами приводитъ къ нѣкоторымъ заключеніямъ какъ о самомъ нитрованіи, такъ и относительно свойствъ продуктовъ нитрованія.

### I.

Вотъ, что можно сказать о самомъ нитрованіи.

1) Вполнѣ подтверждается высказанное мною на основаніи только одного примѣра еще въ 1893 г. <sup>1)</sup> положеніе о вліяніи ближайшаго строенія углеводовъ ряда метана на большую или меньшую легкость нитрованія разбавленной азотной кислотой: всѣ углеводороды съ изопропильными группами нитруются слабой азотной

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 28, 88 (1894).



кислотой легче, чѣмъ соотвѣтствующіе имъ нормальные параффины (гексанъ, гептанъ, октанъ). Въ углеводородахъ съ изопропильными группами, конечно, прежде всего играетъ роль отсутствіе группъ  $\text{CH}_3$ , также, какъ въ триэтилметанѣ, который нитруется тоже легче, чѣмъ гептанъ <sup>1)</sup>; вѣроятно играетъ роль и то, что эта группа  $\text{CH}_3$  связана съ двумя метилами. Последнее обстоятельство отмѣчено мною между прочимъ въ статьѣ о нитрованіи ментана <sup>2)</sup> и я надѣюсь въ ближайшемъ будущемъ дать по этому вопросу вполне опредѣленный отвѣтъ.

2) Съ крѣпкой азотной кислотой углеводороды съ изопропильными группами реагируютъ также легче, чѣмъ нормальные парафины, какъ показываютъ опыты съ диизобутиломъ и диизоамиломъ.

На это указалъ, между прочимъ, В. В. Марковниковъ въ 1899 г. <sup>3)</sup>. Впрочемъ, послѣдній имѣлъ дѣло съ азотной кислотой удѣльнаго вѣса 1,52, а я здѣсь имѣю въ виду азотную кислоту удѣльнаго вѣса не выше 1,41. Кромѣ того — я опять настаиваю, что *здесь* играетъ главную роль присутствіе группы  $\text{CH}_3$ , между тѣмъ какъ В. В. Марковниковъ ожидалъ также легкой реакціи и для углеводородовъ типа  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , основываясь на своемъ общемъ положеніи, высказанномъ въ 1869 г. Это ожиданіе, какъ и слѣдовало, не оправдалось опытомъ съ триметилэтилметаномъ.

3) Въ рядѣ изслѣдованныхъ углеводородовъ съ изопропильными группами легкость нитрованія повышается вмѣстѣ съ молекулярнымъ вѣсомъ: диизоамиль, напр., легко нитруется кислотой удѣльнаго вѣса 1,075 уже при  $110^\circ$ , а диизопропиль хорошо нитруется около  $125^\circ$ ; диизоамиль нитруется даже при кипяченіи съ азотной кислотой удѣльнаго вѣса 1,075 въ открытомъ сосудѣ.

4) Во всѣхъ случаяхъ при нитрованіи слабой азотной кислотой (удѣльный вѣсъ 1,075 и 1,1) преимущественно получается третичное нитросоединеніе: обыкновенно около 70% (и болѣе) третичнаго нитросоединенія. Что касается вообще выходовъ моонитропродукта, то они сильно колеблются въ зависимости не только отъ концентраціи кислоты, но и отъ температуры и продолжительности нагреванія: наилучшіе выходы моонитропродуктовъ получаются при нагреваніи не выше  $110^\circ$ — $120^\circ$ , въ теченіе всякій разъ не болѣе 10—15 часовъ съ азотной кислотой удѣльнаго вѣса 1,075; темпе-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 31, 1028 (1899).

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 244 (1904), а также Ж. Р. Х. О. 25, 424 (1893).

<sup>3)</sup> Ж. Р. Х. О. 26, 47; 530 (1899), а также Йонгъ — Journ. ch. Soc. 1898, 928.

уру нагрѣванія вообще надо брать для лучшихъ выходовъ са-  
мо низкую, при которой идетъ нитрование.

5) Двунитросоединенія (двутретичныя) получаютъ уже при той-  
температурѣ, что и моонитросоединенія; для лучшихъ ихъ вы-  
ходовъ слѣдуетъ только увеличивать продолжительность нагрѣванія.  
трехъ изслѣдованныхъ случаевъ (углеводороды  $C_8H_{18}$ ,  $C_9H_{20}$  и  
 $H_{22}$ ) на 100 гр. вступившаго въ реакцію углеводорода получено  
15 до 22 гр. кристаллическаго двунитросоединенія.

6) Въ изслѣдованныхъ случаяхъ чѣмъ крѣпче кислота, тѣмъ  
льше получается третичныхъ нитросоединеній и тѣмъ больше  
моль и нитросоединеній, растворимыхъ въ ѣдкой щелочи. При  
ровании крѣпкой азотной кислотой (удѣльный вѣсъ 1,38—1,41)  
еводеородовъ съ изопропильными группами получается больше  
вичныхъ нитросоединеній, чѣмъ вторичныхъ: при подходящихъ  
овіяхъ можно получать первичныя нитросоединенія съ очень  
нымъ содержаніемъ вторичныхъ нитросоединеній. Въ общемъ на  
было обращено мною вниманіе еще въ 1899 г. <sup>1)</sup>.

7) Попытки повліять на ходъ реакціи углеводовъ съ крѣп-  
азотной кислотой прибавкой солей мѣди и ртути не привели  
положительнымъ результатамъ. Этимъ, конечно, нисколько не  
ипадается возможность подыскать другіе катализаторы, способные  
вліять на реакцію, что между прочимъ составляетъ одну изъ за-  
тъ дальнѣйшаго изслѣдованія нитрованія углеводовъ.

## II.

авильности въ измѣненіи физическихъ свойствъ ряда нитро- и амидо-  
роизводныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами.

Чтобы легче показать найденныя мною правильности въ физи-  
кихъ свойствахъ ряда производныхъ (съ третичнымъ положе-  
мъ замѣщающихъ группъ) углеводовъ съ двумя изопропиль-  
ми группами, представляю эти свойства въ нижеслѣдующей таб-  
цѣ (стр. 952 и 953). Свѣтопреломляющая способность будетъ  
смотря въ особой статьѣ въ связи съ другимъ накопившимся  
иеня матеріаломъ по этому вопросу.

1) Прежде всего рѣзко наблюдается правильность измѣненія  
пературъ плавленія двутретичныхъ двунитросоединеній; какъ  
но изъ столбца 8-го, температура плавленія падаетъ по мѣрѣ  
вышенія молекулярнаго вѣса, но — не просто, а двумя рядами:

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 31, 66 (1899).

УГЛЕВОДОРОДЫ.			Третич. моонитросоединенія.		
Названіе.	Темпер. кипѣн.	Гомолог. разницы.	Темпер. кипѣн.	Гомолог. разницы.	Темпер. плавл.
$C_6H_{14}$ Дивизопропилъ $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$	58°		168°—169° (750 мм.)		+5°—7°
$C_7H_{16}$ Изопропилвибутилъ. $(CH_3)_2CHCH_2-CH(CH_3)_2$	83°—84° (742 мм.)	25°	181°—182° (742 мм.)	13°	Не крист. въ твѣрд. $CO_2$ съ эфиромъ
$C_8H_{18}$ Дивизобутилъ. $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2CH(CH_3)_2$	108°	25°	200°—201° (760 мм.)	19°	—18°—19°
$C_9H_{20}$ Изобутилизоамилъ. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	134°	26°	113°—115° (22 мм.) и 215° (745 мм.)	15°	Не крист. въ твѣрд. $CO_2$ съ эфиромъ.
$C_{10}H_{22}$ Дивизоамилъ. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	159°	25°	125° (22 мм.) 235°—238° 749 мм.	20°	Крист. въ твѣрд. $CO_2$ съ эфиромъ.
	1	2	3	4	5



Амины съ трет. полож. $\text{NH}_3$		Двухтрет. нитросоединения.	Диамины съ третичн. положеніемъ группъ.				Растворимость двухнитросоединения въ эфиръ и петрол. эфиръ.
Темпер. кипѣн.	Гомолог. разницы.	Темпер. плавлен.	Темпер. кипѣн.	Гомолог. разницы.	Темпер. плавлен.	Темпер. плавлен. бензоил. производ.	
104°—105° (751 мм.)		208°	—		—	—	Весьма трудно.
121°—122° (747 мм.)	17°	81°—82°	—		—	—	Легко.
144° (749 мм.)	23°	124°—125°	186° (753 мм.)		Жид.	215°	Трудно.
155°,5—166°,5 (754 мм.)	21°	74°—74°,5	204°—206° (749 мм.)	18°	Не заст. при — 15°	159°—160°	Трудно.
190° (758 мм.)	24°,5	101°—102°,5	228,5 (747 мм.)	24°,5	+31°	206°,5—207°	Трудно.
6	7	8	9	10	11	12	13

соединенія съ четнымъ числомъ атомовъ углерода составляютъ одинъ рядъ, а съ нечетнымъ числомъ атомовъ — другой. Члены перваго ряда всё имѣютъ болѣе высокую температуру плавленія, чѣмъ соответственные члены втораго ряда. Словомъ—здѣсь повторяется та правильность, которая впервые была подмѣчена (Байеръ) и стала общеизвѣстною у нормальныхъ двуосновныхъ жирныхъ кислотъ и которую наблюдали затѣмъ у амидовъ нормальныхъ предѣльныхъ одно- и двуосновныхъ жирныхъ кислотъ, у нормальныхъ диаминовъ и нѣкоторыхъ ихъ производныхъ (В. Солонина <sup>1)</sup>), у первичныхъ гликолей (Л. Анри <sup>2)</sup>) — также нормальнаго строенія и проч. Указанная мною правильность представляетъ интересъ какъ случай правильности въ ряду ненормальнаго строенія. Совершенно параллельно съ измѣненіемъ температуръ плавленія двунитросоединеній идетъ и трудность растворенія въ эфирѣ и петролейномъ эфирѣ, какъ видно изъ столбца 13: двунитросоединенія, труднѣе плавящіеся, труднѣе и растворяются въ эфирѣ и петролейномъ эфирѣ.

2) Такая-же точно правильность существуетъ въ бензоильныхъ производныхъ диаминовъ (столбецъ 12).

3) Менѣе ясно, но подобную же правильность можно замѣтить въ температурахъ плавленія диаминовъ (столбецъ 11) и въ температурахъ плавленія моонитросоединеній (столбецъ 5): соединенія съ четнымъ числомъ атомовъ углерода имѣютъ болѣе высокую температуру плавленія, чѣмъ рядомъ съ нимъ стоящія соединенія съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода.

4) Обращаю вниманіе далѣе на температуры кипѣнія.

Температура кипѣнія исходныхъ углеводовъ совершенно правильно повышается по мѣрѣ повышенія молекулярнаго вѣса (столбецъ 1): гомологическая разница остается почти постоянной— $25^{\circ}$  —  $26^{\circ}$  (столбецъ 2). Иное представляютъ себою ряды нитро- и амидопроизводныхъ углеводовъ: здѣсь также, конечно, температура кипѣнія повышается по мѣрѣ повышенія молекулярнаго вѣса, но — гомологическія разницы сильно мѣняются. Какъ видно изъ столбцовъ 4, 7 и 10, эти измѣненія гомологическихъ разницъ связаны также съ четнымъ или нечетнымъ числомъ атомовъ углерода: во всѣхъ трехъ столбцахъ гомологическая разница при переходѣ отъ соединенія съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода къ слѣдующему за нимъ соединенію съ четнымъ числомъ атомовъ углерода

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 30, 819 (1896).

<sup>2)</sup> Chem. Centr.-Blatt, 1905, I, 922.

больше, чѣмъ гомологическая разница при переходѣ отъ соединенія съ четнымъ числомъ атомовъ углерода къ слѣдующему за нимъ соединенію съ нечетнымъ числомъ атомовъ углерода.

Таковы подмѣченныя мною правильности въ нѣкоторыхъ изъ физическихъ свойствъ (а также въ растворимости) ряда производныхъ углеводородовъ ненормального строенія — съ двумя изопропильными группами. На сколько эти правильности могутъ оказаться общими въ рядахъ другихъ производныхъ, а также, какова причина этихъ правильностей, — къ этому я надѣюсь вернуться въ непродолжительномъ времени; тогда же изложу и связанную съ этими вопросами литературу.

Мая 5-го, 1906 г.

Кіевъ.

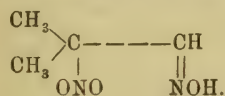
Изъ аналитической лабораторіи Императорскаго Московскаго Техническаго Училища.

## О дѣйстви азотистой кислоты на изобутиленъ.

К. Сидоренко.

Интересно было сравнить отношеніе изобутилена къ азотистой кислотѣ съ его отношеніемъ къ азотоватой окиси.

Ранѣе мною было показано <sup>1)</sup>, что при дѣйстви азотоватой окиси на изобутиленъ въ большой массѣ получается жидкій продуктъ, по восстановленіи дающій изобутилендиаминъ, и безцвѣтное кристаллическое соединеніе, плавящееся при 104°, состава  $C_4H_8N_2O_4$ , построенное, вѣроятно, аналогично нитрозатамъ:



Возстановленію оно не подвергалось.

При дѣйстви на изобутиленъ азотистой кислоты (изъ мышьяковистаго ангидрида и азотной кислоты) получается жидкій продуктъ, составъ котораго не опредѣленъ, и кристаллическій  $C_4H_8N_2O_3$  съ температурой плавленія 80°—80,2°. Какъ жидкій, такъ и кристаллическій продукты даютъ при возстановленіи изобутилендиаминъ.

<sup>1)</sup> Извѣстія Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института. Б. 1899, 248. химич. общ. XXXVIII, 6.



Изобутиленъ готовился мною частью изъ бромистаго изобутилена (отъ Кальбаума), частью изъ изобутиловаго спирта броженія по способу Пишо, измѣненному Лермонтовой <sup>1)</sup>).

Въ послѣднемъ случаѣ углеводородъ переводился сначала въ бромидъ и послѣ перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ работу брался таковой съ температурой кипѣнія  $148^{\circ}$ — $158^{\circ}$  и  $148^{\circ}$ — $160^{\circ}$  при обыкновенномъ давленіи. Изъ бромида дѣйствіемъ цинковой пыли снова получался углеводородъ и очищался по способу Пешукова <sup>2)</sup> переводеніемъ въ іодуръ и разложеніемъ послѣдняго горячей водой.

Іодуръ кипѣлъ въ одномъ случаѣ  $98^{\circ}$ — $101^{\circ}$ , въ другомъ— $98^{\circ}$ — $105^{\circ}$ .

Отдѣльный опытъ растворенія углеводорода въ слабой сѣрной кислотѣ показалъ, что имѣется чистый изобутиленъ, такъ какъ онъ растворялся въ кислотѣ почти безъ остатка <sup>3)</sup>).

Сгущенный углеводородъ растворялся въ сѣрномъ эфирѣ и къ такому раствору, помѣщенному въ охлаждающую смѣсь, приливался постепенно эфирный растворъ азотистой кислоты въ количествѣ нѣсколько меньшемъ, чѣмъ требуется по теоріи, разсчитывая одну частицу  $N_2O_3$  на одну частицу углеводорода. Эфирный растворъ послѣдняго принимаетъ при этомъ великолѣпный синій цвѣтъ. По прилитіи требуемаго количества  $N_2O_3$  чрезъ продуктъ реакціи пропускался токъ углекислаго газа.

По прошествіи довольно продолжительнаго времени изъ раствора начинаютъ выпадать кристаллы. Они время отъ времени отдѣлялись отъ жидкости, т. к. мнѣ неоднократно приходилось наблюдать, что при продолжительномъ соприкосновеніи съ нею эти кристаллы, можетъ быть благодаря испаренію эфира и способности растворяться въ жидкомъ продуктѣ реакціи, исчезаютъ, послѣ чего никакими способами изъ раствора получить ихъ не удается.

Выходы кристаллическаго вещества очень незначительны и зависятъ отъ условій, ближе опредѣлить которыя пока не удалось. Такъ, напримѣръ, при сходныхъ условіяхъ получено:

- I. Изъ 15 гр. углеводорода 2,5 гр. кристаллическаго вещества;
- II. Изъ 15 гр. углеводорода 0,5 гр. кристаллическаго вещества.

Возстановленіе синяго жидкаго продукта, получающагося съ

---

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 196. 117.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 18, 204.

<sup>3)</sup> Ibid.

хорошимъ выходомъ, производилось, какъ и раньше, оловомъ и соляной кислотой.

Окисленіемъ нейтральныхъ продуктовъ возстановленія получена серебряная соль, которая анализовалась.

0,1550 гр. соли дали 0,0856 гр. Ag.

Получено.		Требуется для $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{Ag}$
Ag	55,22%	55,34.

По свойствамъ кристалловъ можно заключить, что это соль изомасляной кислоты.

Анализъ хлористоводородной соли амина, полученной нейтрализацией воднаго амина соляной кислотой.

I. 0,1622 гр. соли дали 25,1 куб. сант. N при 23,5° и давленіи 748 мм.

II. 0,2620 гр. соли дали 0,2400 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,2052 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Получено.		Требуется для $\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH}_2\text{HCl})_2$	
N	17,10%	N	17,39
C	30,19	C	29,81
H	8,76	H	8,69.

Кристаллическій продуктъ реакціи, отдѣленный отъ жидкаго, промывался эфиромъ и отжимался на пористой пластинкѣ. Онъ представляетъ блестящіе, хорошо образованные листочки, трудно растворимые въ большинствѣ обычныхъ растворителей. При нагреваніи растворяются лучше, нежели на холоду. Всѣ растворы ихъ прекраснаго сянго цвѣта. Выпадающіе изъ нихъ кристаллы едва окрашены съ поверхности и при промываніи эфиромъ становятся безцвѣтными. При плавленіи они начинаютъ синѣть при 78° и плавятся 80°—80,2° въ синюю жидкость, которая застываетъ въ кристаллическую массу съ той же окраской, современемъ исчезающей. Полученное мною ранѣе соединеніе  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  плавится при 104° безъ измѣненія окраски. Перекристаллизованное изъ уксуснаго эфира вещество анализовалось.

I. 0,1638 гр. вещества дали N 31,4 куб. сант. при 19° и давленіи 743 мм.

II. 0,2090 гр. " " "  $\text{CO}_2$  0,2771 гр. и  $\text{H}_2\text{O}$  0,1156 гр.

Получено.		Требуется для $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
N	21,53	21,21
C	36,16	36,36
H	6,14	6,06

Это кристаллическое соединеніе также возстановлялось оловомъ и соляной кислотой. Возстановленіе идетъ значительно труднѣе, почему и производилось на водяной банѣ при частомъ встряхива-

ніи. Послѣ разложенія ѣдкимъ кали аминъ перегонялся съ перегрѣтымъ паромъ. Полученный отгонъ снова перегонялся при обыкновенномъ давленіи. Этотъ новый отгонъ насыщался водной соляной кислотой и растворъ выпаривался до-суха въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой.

Полученная хлористоводородная соль растворялась въ водѣ и изъ воднаго раствора осаждалась спиртомъ и эфиромъ.

Такъ какъ анализъ самъ не далъ хорошихъ чиселъ, то она переводилась въ хлороплатинатъ, который очищается гораздо легче. Послѣдній получался дѣйствіемъ воднаго раствора хлорной платины на водный растворъ соли, затѣмъ осаждался спиртомъ и эфиромъ.

Промытый эфиромъ и высушенный въ эксикаторѣ до постоянного вѣса хлороплатинатъ анализовался.

I. 0,3866 гр. вещества дали 0,1496 гр. Pt.		
II. 0,3140 гр.	»	N 15,4 куб. сант. при 24° и 751 мм.
III. 0,4793 гр.	»	CO <sub>2</sub> 0,1813 гр. и H <sub>2</sub> O 0,1193 гр.
Получено.		Требуется для C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (NH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	38,40	39,09
N	5,43	5,62
C	10,31	9,65
H	2,77	2,81

Такимъ образомъ при дѣйствіи азотистой кислоты на изобутиленъ получаютъ два продукта, какъ и при дѣйствіи азотноватой окиси. Кристаллическій нитрозитъ C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> даетъ при возстановленіи диамина и, вѣроятно, представляетъ полимеръ синяго жидкаго продукта.

Сопоставляя отношеніе простѣйшихъ нитрозитовъ къ реакціи возстановленія видимъ, что и въ этомъ случаѣ присутствіе группы  $\text{CH}_2 = \text{C}$  способствуетъ образованію диаминовъ, какъ при этиленнитрозитѣ <sup>1)</sup> и нитрозитѣ нормальнаго бутилена <sup>2)</sup>, чего не наблюдается въ случаѣ отсутствія группы  $\text{CH}_2 = \text{C}$ , напримѣръ, при триметилэтиленнитрозитѣ Ю. Шмидта <sup>3)</sup> или псевдобутиленнитрозитѣ, а также при нитрозитахъ, гдѣ вліяніе названной группы сказывается подобнымъ же образомъ.

<sup>1)</sup> Н. Я. Демьяновъ. О дѣйствіи азотнаго ангидрида на этиленовые углеводороды. 1899. 36, 58.

<sup>2)</sup> Н. Я. Демьяновъ. О взаимодѣйствіи углеводородовъ съ высшими окислами азота. 1899. 5.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 36, 1766. 1903.



## Къ реакціи между перекисью водорода и дифениламиномъ въ сѣрноокисломъ растворѣ.

А. Ушакова.

При окисленіи перекисью водорода дифениламина, раствореннаго въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получаютъ два аморфныхъ продукта окисленія, содержащіе кислородъ <sup>1)</sup>; по ихъ составу они могутъ быть разсматриваемы, какъ производныя дифениламина. Одно изъ этихъ производныхъ, имѣющее составъ  $\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_2$ , какъ указано, при возстановленіи цинковой пылью даетъ кристаллическое вещество съ т. пл.  $240^\circ$ .

Въ настоящее время условія полученія этого кристаллическаго вещества изслѣдованы ближе. Для возстановленія необходима сравнительно высокая температура (достигаемая въ печи для органическаго анализа при полныхъ горѣлкахъ и наложенныхъ кафеляхъ, и быстрое нагрѣваніе: тогда получается 10% кристаллическаго вещества. Если-же опытъ вести при другихъ условіяхъ—именно при постепенномъ усиленіи жара и безъ кафелей, съ полукрытыми горѣлками,—то вмѣсто вещества съ т. пл.  $240^\circ$  получается до 50% (отъ взятаго для возстановленія вещества) дифениламина. Въ виду такого различія въ дѣйствіи цинковой пыли и извѣстнаго факта полученія кристаллическаго производнаго дифениламина при дѣйствіи на него высокой температуры <sup>2)</sup>—былъ сдѣланъ пробѣрочный опытъ съ дѣйствіемъ при совершенно аналогичныхъ условіяхъ цинковой пыли на чистый дифениламинъ: изъ 10 гр. дифениламина получилось обратно 8,6 гр. его и ничтожные слѣды нерастворимаго въ спиртѣ бѣлаго вещества съ т. пл. около  $200^\circ$ . Такимъ образомъ дифениламинъ самъ по себѣ, въ условіяхъ даннаго опыта, не даетъ кристаллическаго производнаго съ т. пл.  $240^\circ$ .

Полученное въ большихъ, чѣмъ прежде, количествахъ и тщательно очищенное перекристаллизаціей изъ уксуснаго эфира, это производное дало т. пл.  $242^\circ$ — $243^\circ$ .

Анализъ далъ для него:

0,1975 гр. вещества дали 0,1079  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. 6,07% Н,  
0,6245  $\text{CO}_2$ , т. е. 86,23% С,  
и 8,46% N.

(азотъ былъ опредѣленъ по Дюма и по Кьедалю).

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 1905, 913.

<sup>2)</sup> Бейльштейнъ. Орган. хим. 4. 389.

Свойства этого вещества указаны ранѣе: оно кристаллизуется изъ уксуснаго эфира (лучше, чѣмъ изъ бензола и спирта) въ правильныхъ шестигранныхъ табличкахъ, если кристаллизація шла медленно, и имѣетъ серебристый цвѣтъ. Даетъ безцвѣтный растворъ въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , окрашивающійся отъ слѣдовъ  $\text{HNO}_3$  въ фіолетовый цвѣтъ. Всѣ эти данныя указываютъ, что полученное вещество есть дифенилбензидинъ —  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , — полученный недавно Кодіера—дѣйствіемъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагреваніи на дифениламинъ <sup>1)</sup>:

Получено.

С 86,23<sup>0</sup>/<sub>100</sub>;

Н 6,09<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; N 8,46<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Требуется для дифенилбензидина

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$

С 85,71<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Н 5,95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; N 8,33<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Т. пл. дифенилбензидина 242<sup>0</sup> и всѣ свойства, указываемыя Кодіера, аналогичны указаннымъ ранѣе мною. Тотъ-же дифенилбензидинъ полученъ полученъ позднѣе Виландомъ и Гамбарьяномъ <sup>2)</sup> дѣйствіемъ на дифениламинъ  $\text{PbO}_2$  или 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub>-го хамелеона. Здѣсь нельзя не упомянуть, что пропусканіемъ дифениламина черезъ накалившую трубку получается карбазоль —  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$  <sup>3)</sup>, какъ по составу (С 86,24<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Н 5,38<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; N 8,37<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), такъ и по свойствамъ чрезвычайно близкій къ дифенилбензидину; его т. пл. 238<sup>0</sup>. Однако, слѣдующіе признаки указываютъ, что мы имѣемъ дѣло именно съ дифенилбензидиномъ, а не съ карбазоломъ: 1) т. пл. 243<sup>0</sup>, а не 238<sup>0</sup>; 2) трудно сублимируется, а карбазоль легко; 3) растворъ въ  $\text{HNO}_3$ —синій, а карбазола—желтый; 4) не даетъ пикрата, а карбазоль даетъ красные столбики пикрата съ т. пл. 182<sup>0</sup> и 5) чистый дифениламинъ въ условіяхъ данного опыта не далъ никакого кристаллическаго производнаго.

Если предположить, что группировка— $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$  — находится, какъ таковая, въ продуктѣ окисленія дифениламина перекисью водорода—съ одной стороны, а съ другой принять во вниманіе, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  при дѣйствіи на анилинъ даетъ п.—аминофеноль <sup>4)</sup>, то возможно, что и полученные изъ дифениламина продукты окисленія представляютъ соединеніе  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , уплотненное отъ дѣйствія  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : найденныя ранѣе формулы  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  и  $\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2$  удовлетворяютъ этому предположенію, а полученіе эфира съ соотвѣтственнымъ содержаніемъ кислоты показало-бы справедливость

<sup>1)</sup> Berl. Ber. (1905). 3. 575.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 1906. 1499.

<sup>3)</sup> Бейльштейнъ, Орган. хим. 4. 389.

<sup>4)</sup> Бейльштейнъ. 2. 308.

этого предположенія. Сдѣланные съ этой цѣлью опыты полученія бензойнаго эфира продукта  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  показали, что послѣднѣй дѣйствительно образуется, но количество бензойной кислоты въ немъ не соответствуетъ указанной формулѣ.

Эфиръ получался по способу Шоттенъ-Баумана дѣйствіемъ  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  на щелочной растворъ  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ : выдѣлившійся эфиръ очень продолжительное время промывался водой въ  $40^\circ$  и затѣмъ въ  $70^\circ$  до полного исчезновенія реакціи съ  $\text{AgNO}_3$ . 0,9639 гр. этого эфира при омыленіи его растворомъ  $\text{KOH}$  въ метиловомъ спиртѣ дали, послѣ отгонки съ водянымъ паромъ, 20% бензойной кислоты, которая опредѣлялась титрованіемъ перегона ѣдкимъ баритомъ съ фенолфталеиномъ. Что это дѣйствительно была бензойная кислота, видно изъ того, что сгущенный послѣ нейтрализаціи ѣдкимъ натромъ перегонъ при осажденіи соляной кислотой въ 1,19 далъ кристаллическій осадокъ (иглы) съ т. пл.  $119^\circ$  и легко возгоняющійся; осадокъ этотъ хлора не содержалъ. <sup>1)</sup>

Приведенная ранѣе формула  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  требуетъ гораздо большаго содержанія бензойной кислоты; надо замѣтить, однако, что опытъ имѣлъ недостатокъ:  $\text{KOH}$  сначала было прибавлено менѣе, чѣмъ надо для связыванія всей соляной и бензойной кислоты, а потому само вещество  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{H}_2\text{O}_2$  выпало изъ раствора, вслѣдствіе чего реакція могла не дойти до конца.

Полученіе бензойнаго эфира въ связи съ растворимостью вещества въ щелочахъ позволяетъ предположить съ большимъ вѣроятіемъ, что кислородъ вошелъ при окисленіи дифениламина именно въ видѣ  $\text{OH}$ . Съ цѣлью устранить полимеризующее дѣйствіе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на продуктъ окисленія дифениламина перекисью водорода (въ силу меньшей концентраціи  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), были сдѣланы опыты электролиза дифениламина въ сѣрнокисломъ растворѣ, такъ какъ извѣстно, что при пропусканіи гальваническаго тока черезъ сѣрную кислоту извѣстной концентраціи образуется надсѣрная кислота, распадающаяся съ выдѣленіемъ  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>1)</sup>.

Электролитомъ на платиновомъ анодѣ былъ растворъ дифениламина въ сѣрной кислотѣ предѣльной относительно выпаденія дифеналамина концентраціи; анодъ былъ помѣщенъ въ пористый цилиндръ. Электролитомъ на свинцовомъ катодѣ была  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уд. в 1,5. При охлажденіи смѣсомъ пропускался токъ отъ послѣдовательно соединенныхъ 6 элементовъ хромовой баттарей. Внешнимъ обра-

<sup>1)</sup> Elbs. Zeitschrift f. Elektrotechnik und Electrochemie. 1895. 162.



зомъ окисленіе выразилось въ моментальномъ появленіи синяго окрашиванія электролита въ цилиндрѣ послѣ замыканія цѣпи. По окончаніи электролиза (черезъ 4 часа) содержимое пористаго цилиндра вылито въ холодную воду ( $0^{\circ}$ ) и выдѣлившійся осадокъ (изъ 10 гр. дифениламина—6 гр.) тщательно промытъ теплымъ спиртомъ для удаленія свободного дифениламина. Остатокъ фіолетоваго цвѣта растворяется въ  $H_2SO_4$  съ зеленымъ цвѣтомъ, имѣетъ подъ микроскопомъ неясно кристаллическое сложеніе и при накаливаніи съ цинковой пылью даетъ 10—12% довольно чистаго дифенилбензидина: послѣ перекристаллизаціи изъ уксуснаго эфира температура плавленія для него найдена  $242^{\circ}$ .

Не разбирая детально дѣйствія тока на дифениламинъ въ сѣрнокисломъ растврѣ — на основаніи окрашиванія электролита въ синій цвѣтъ и полученія изъ него впослѣдствіи дифенилбензидина — можно сказать, что токъ при указанныхъ условіяхъ можетъ въ той или иной мѣрѣ замѣнить перекись водорода.

Москва, 6 мая 1906 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

## Термохимическое изслѣдованіе реакціи разложенія водой магнійорганическихъ эфировъ.

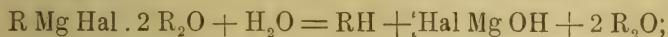
Вл. Челинцева.

### I.

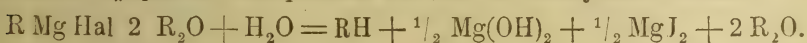
#### Теоретическая часть.

Установивши по реакціямъ тождество въ свойствахъ съ одной стороны — между эфирами, полученными изъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магнійорганическихъ соединений, съ другой стороны — эфирами, полученными прямо въ эфирной средѣ по методу Гриньяра, я подвергъ тѣхъ и другіе сравнительно-термическому изслѣдованію, надѣясь и этимъ путемъ подтвердить ихъ тождество. Для этой цѣли я избралъ реакцію разложенія тѣхъ и другихъ эфировъ водою, имѣя въ виду, что помимо указанной цѣли термическое изслѣдованіе этой реакціи можетъ быть интересно и въ нѣкоторыхъ другихъ отношеніяхъ.

Принимая во вниманіе данныя моей послѣдней работы о составѣ эфирныхъ комплексовъ Mg.-органическихъ соединений <sup>1)</sup>, но въ то-же время оставаясь на почвѣ общепринятаго изображенія ихъ разложенія, реакція эта можетъ быть выражена уравненіемъ:



въ дѣйствительности-же это можетъ имѣть мѣсто развѣ только при теоретическихъ отношеніяхъ реагирующихъ веществъ, при избыткѣ-же воды, какъ показываетъ анализъ, въ результатѣ этой реакціи получается не Hal Mg OH, а нацѣло  $Mg(OH)_2$  и  $MgJ_2$ . А такъ-какъ при разложеніи я всегда употреблялъ большой избытокъ воды (больше 40 мол. на каждую молекулу  $R \text{ Mg Hal} \cdot 2 R_2O$ ), то въ описанныхъ мною опытахъ процессъ разложенія магнійорганическихъ эфиратовъ совершался всецѣло по слѣдующей схемѣ:



Изъ этого уравненія можно видѣть, что процессъ этотъ состоитъ изъ двухъ явленій: во-первыхъ—изъ разложенія собственно магнійорганическаго соединенія, во-вторыхъ—изъ регенерированія свободного эфира. Но въ указанныхъ условіяхъ опытовъ къ этимъ двумъ явленіямъ присоединяется третье,—съ термохимической точки зрѣнія—не менѣе важное, а именно—явленіе растворенія образующагося при реакціи  $MgJ_2$  въ водѣ. Изъ этихъ трехъ явленій первое и послѣднее—явленія экзотермическія, второе—количественно изслѣдовано въ моихъ послѣднихъ работахъ <sup>2)</sup>—явленіе эндотермическое.

Ниже, въ экспериментальной части этой работы, мною приведены таблицы, въ которыхъ даны цифры, выражающія этотъ суммарный термическій эффектъ для эфирныхъ комплексовъ различныхъ магнійорганическихъ соединений, полученныхъ какъ по способу Гриньяра, такъ и изъ индивидуальныхъ магнійорганическихъ соединений, и при этомъ въ различныхъ индифферентныхъ растворителяхъ.

## II.

### Экспериментальная часть.

Эфираты, полученные изъ индивидуальныхъ магнійорганическихъ соединений.

Данные эфираты получались изъ магнія, іодуровъ и эфира въ

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 773.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 3664 и 39, 773.

двѣ фазы: вначалѣ при помощи каталитическаго дѣйствія третичныхъ аминовъ <sup>1)</sup>, въ средѣ индифферентныхъ растворителей, а именно—бензола, бензина и эфирнаго углеводорода—гексана, получались индивидуальныя магнійорганическія соединенія въ видѣ твердыхъ бѣлыхъ массъ, которыя уже затѣмъ во вторую, совершенно самостоятельную фазу, при помощи избытка эфира почти моментально превращались въ эфираты, которые и подвергались изслѣдованію.

Я не привожу здѣсь описанія метода преготовленія индивидуальныхъ магнійорганическихъ соединеній, ибо это было сдѣлано мною въ одной изъ предыдущихъ моихъ статей. Количественныя отношенія, въ которыхъ вещества брались для опытовъ, остались тѣ-же. Въ случаѣ бензола, какъ мною тоже уже было указано, эфиратъ растворялся въ послѣднемъ и давалъ вполне однородную жидкость, въ случаѣ-же бензина и гексана опыту подлежали два несмѣшивающихся жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній состоялъ изъ раствора эфирата въ эфирѣ, а верхній—изъ бензина или гексана, съ примѣсью эфира.

Самая постановка опытовъ точно также осталась безъ измѣненія; только вмѣсто эфира въ этихъ опытахъ въ капательную воронку надъ калориметрической камерой помѣщалась вода и выпускалась она не сразу, какъ эфиръ, а по 3—4 капли черезъ каждыя 30 секундъ, и только подъ конецъ разложенія—быстрѣе. Такая быстрота введенія въ камеру воды давала довольно ровное повышеніе температуры, безъ вскипанія эфира въ камерѣ. При тщательномъ перемѣшиваніи реакціонной смѣси платиновой мѣшалкой разложеніе происходило ровнымъ темпомъ и главный періодъ продолжался отъ 6 до 12 минутъ, послѣ чего наблюдалось паденіе температуры, начинавшее собою конечный періодъ.

При вычисленіи результатовъ были приняты во вниманіе всѣ тѣ замѣчанія, которыя были указаны въ предыдущихъ моихъ сообщеніяхъ. Новой особенностью при этихъ опытахъ являлось только выдѣленіе газообразныхъ углеводородовъ при трехъ низшихъ іодурахъ:  $C_2H_5J$ ,  $C_3H_7J$  и  $C_4H_9J$  и такъ-какъ размѣры ошибки, которая могла быть вызвана этимъ обстоятельствомъ, трудно было точно вычислить теоретически, то я предпринялъ ихъ выясненіе непосредственно экспериментальнымъ путемъ. Для этого черезъ обыкновенную калориметрическую камеру, наполненную соотвѣт-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 4534.



ствующимъ растворителемъ, или смѣсью растворителей при тѣхъ-же самыхъ условіяхъ, которыя имѣли мѣсто въ опытахъ разложенія,—черезъ трубку, погруженную въ жидкость, пропускался токъ свѣтильнаго газа, какъ газа, близкаго по составу къ газамъ, выдѣляющимся при разложеніи Mg-орг. соединений, и измѣрялось то пониженіе температуры, которое при этомъ наблюдалось. Такъ-какъ въ опытахъ разложенія я бралъ по  $\frac{1}{40}$  грам.-мол. Mg-орг. соедин., то и въ этихъ опытахъ я измѣрялъ эффектъ, происходящій отъ пропусканія черезъ жидкость 0,55 лит. свѣтильнаго газа. При этомъ оказалось, что вызываемое этимъ обстоятельствомъ пониженіе температуры на опытъ при водномъ значеніи калориметрической системы 741—743 колеблется слѣдующимъ образомъ:

для этиловаго эфира	отъ	0°,170	до	0°,171
» бензина, кип. ок. 80°,	отъ	0°,029	до	0°,038
» бензола	отъ	0°,022	до	0°,023
» смѣси эфира съ бензоломъ или бензиномъ—	отъ	0°,050	до	0°,060,

или, если выразить эти величины въ малыхъ калоріяхъ и отнести ихъ къ термическому эффекту, наблюдаемому въ опытахъ разложенія, то получимъ:

для этиловаго эфира—	отъ	126,2	до	127,3 кал., т. е. ок. 8,5%
» бензина	отъ	21,9	до	28,2 кал., т. е. » 1,5%—2%
» бензола	отъ	16,3	до	17,0 кал., » » 1%
» смѣси эфира съ бензоломъ или бензиномъ—	отъ	37,2	до	44,5 кал., т. е. ок. 3%

Эти данныя заставили ввести новую поправку въ вычисленіе, которая ниже, въ таблицахъ, фигурируетъ какъ «поправка на испареніе растворителя».

Количество воды, которая употреблялась для разложенія, было таково, что отъ дальнѣйшаго приливанія воды не наблюдалось замѣтнаго разогрѣванія.

Въ нижеприведенныхъ таблицахъ указаны: 1) количества Mg, іодюра, растворителя и эфира, которыя служили для приготовленія эфирата, 2) количество взятой для разложенія воды, 3) подъ  $W$ —водное значеніе всей калориметрической системы, 4) подъ  $t_a - t_o + (t_v + t_e)$ —подъемъ температуры въ опытѣ, съ поправкой на радіацію, вычисленной по формулѣ Пфаундлера-Усова, и съ поправкой на испареніе растворителя, указанной выше 5), подъ  $\tau$ —добавочное количество тепла, внесенное съ водой, и 6) подъ  $T$ —термическій эффектъ, а) найденный въ опытѣ, въ малыхъ калоріяхъ, и б) вычисленный на граммолекулу эфирата, въ большихъ калоріяхъ и килоджауляхъ.

ТАБЛИЦА 1.

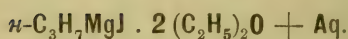


№ №	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .				$\text{H}_2\text{O}$ .	$W$	$t_n - t_0 (+t_v + t_e)$ .	$\tau$	$T$			
	оп.	Mg.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .	Раств.					$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .	оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
											Кал.	Кд.
1	0,6644	9,5	Бензолъ	16,3	7,18	10	744,40	2,0671	—10,4	1549,2	55,96	234,03
2	0,6725	7,2		18,5	7,18	10	743,92	2,1222	— 1,3	1575,1	56,25	235,24
3	0,8236	10,3	Бензинъ	14,5	7,18	20	744,58	2,6792	—26,9	2021,4	58,90	246,32
4	0,6008	8,5	Гексаяъ	7,2	7,18	10	740,98	1,9644	— 3,4	1458,9	58,28	243,74

Въ среднемъ: въ бензолъ: . . . . . 56,1 Кал.

» бензинъ и гексанъ: 58,6 Кал.

ТАБЛИЦА 2.

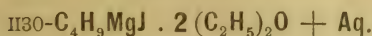


№№ оп.	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$				$\text{H}_2\text{O}$	$W$	$t_n - t_0 + t_v + t_e$	$\tau$	$T$		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	Раств.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
										Кал.	Кд.
5	0,6726	7,3	Бензолъ	7,18	10	744,73	2,1306	—18,0	1604,7	57,26	239,48
6	0,6801	8,0		7,18	20	743,51	2,2019	— 5,0	1641,8	57,94	242,32
7	0,6347	7,8	Бензинъ	7,18	10	742,93	2,1499	—13,5	1604,0	60,65	253,66
8	0,6021	6,2	Гексанъ	7,18	10	743,47	2,0271	—15,1	1522,1	60,67	253,74

Въ среднемъ: въ бензолъ. . . . . 57,6 Кал.

» бензинъ и гексанъ . . 60,6 »

ТАБЛИЦА 3.

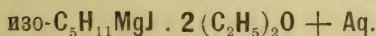


№. № оп.	нзО-С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> MgJ . 2 (С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> О				Н <sub>2</sub> О	W	$t_n - t_o (+t_v + t_c)$	α	T		
	Mg	С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> J	Раств.	(С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> О					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
										Кал.	Кд.
9	0,6685	8,3	Бензолъ	7,18	10	744,37	2,9245	— 3,6	1515,8	54,42	227,60
10	0,6063	7,2	20,2	7,18	10	745,66	1,7901	—21,8	1356,6	53,70	224,59
11	0,8333	9,3	Бензинъ	7,18	20	740,88	2,6591	—12,6	1992,4	57,38	240,01

Въ среднемъ: въ бензолъ . . . 54,1 Кал.

» бензинъ . . . 57,4 »

ТАБЛИЦА 4.



№. № оп.	нзО-С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub> MgJ . 2 (С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> О				Н <sub>2</sub> О	W	$t_0 - t_0' (+t_v + t_c)$	α	T		
	Mg	С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub> J	Раств.	(С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> О					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
										Кал.	Кд.
12	0,7470	9,8	Бензолъ	7,18	10	743,73	2,2872	—19,0	1720,1	55,26	231,12
13	0,7126	10,0		7,18	10	744,75	2,1842	—16,8	1643,5	55,35	231,50
14	0,6266	8,0	Бензинъ	7,18	10	743,56	2,0482	—13,9	1536,8	58,86	246,19

Въ среднемъ: въ бензолъ . . . 55,3 Кал.

» бензинъ . . . 58,2 »

Такимъ образомъ, между цифрами, полученными въ опытахъ съ бензоломъ, и цифрами, полученными въ опытахъ съ бензиномъ и гексаномъ, наблюдается небольшая разница, повидимому превосходящая теплоту растворенія Mg-орг. эфировъ въ бензолъ, но ближе, однако, мною еще не изслѣдованная.



Эфираты, полученные непосредственно въ эфирной средѣ по методу Гриньяра.

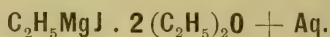
Эти эфираты приготовлялись точно такъ же, какъ и выше описанные, непосредственно въ той камерѣ, въ которой производился опытъ, причемъ Mg и іодуръ отвѣшивались до приготовления, а эфиръ—послѣ приготовления Mg-органич. соединения. Реакція всегда начиналась тотчасъ-же по прибавленіи эфира и вначалѣ требовала охлажденія, но безъ нагреванія, несмотря на избытокъ іодюра, никогда не доходила до конца.

Съ самаго начала реакціи и до полного охлажденія камеры послѣ реакціи эфирный растворъ эфирата находился въ атмосферѣ водорода, которая поддерживалась медленнымъ токомъ послѣдняго изъ Кипповскаго аппарата; проходя черезъ промывалки и осушительный аппаратъ, водородъ поступалъ въ предохранительную трубку и змѣевикъ калориметрической камеры, которая, въ свою очередь, была соединена съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, оканчивающимся хлоркальціевой трубкой.

Постановка опытовъ и вычисленіе результатовъ были во всѣхъ деталяхъ совершенно таковы-же, какъ и въ вышеописанныхъ опытахъ. Размѣры поправки на испареніе эфира, при выдѣленіи  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и  $C_4H_{10}$ , указаны выше.

Слѣдующія ниже таблицы дають цифры разложенія водой Гриньяровскихъ Mg-органическихъ эфиратовъ изъ тѣхъ-же четырехъ іодуровъ, которые служили исходными веществами при полученіи эфиратовъ, изслѣдованныхъ въ вышеописанныхъ опытахъ.

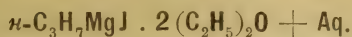
Т а б л и ц а 5.



№№ оп.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgJ · 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O	W	$t_n - t_0$ $(+t_v + t_e)$	τ	T		
	Mg	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
									Кал.	Кд.
15	0,6648	7,5	12,5	10	740,50	2,1772	— 4,5	1616,7	58,36	244,09
16	0,5452	6,2	16,2	10	746,74	1,7728	+ 7,2	1316,5	57,95	242,37
17	0,6470	7,3	12,4	20	741,67	2,0713	— 27,7	1563,8	58,01	242,61

Въ среднемъ: 58,1 Кал.

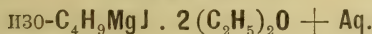
ТАБЛИЦА 6.



№№ оп.	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgJ · 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O				H <sub>2</sub> O	W	$t_n - t_0$ $t_v + t_c$ (+)	τ	T		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Оп. мал. кал.					Гр -мол.		
									Кал.	Кд.	
18	0,6115	7,2	11,0	10	739,37	2,1165	— 7,2	1572,1	61,69	258,05	
19	0,5732	7,1	15,7	10	744,53	1,9388	0	1443,5	60,44	252,77	
20	0,6190	7,2	4,2	12	737,41	2,1051	—22,0	1574,3	61,04	255,28	

Въ среднемъ: 61,0 Кал.

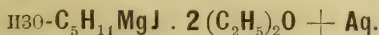
ТАБЛИЦА 7.



№№ оп.	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> MgJ · 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O	W	$t_n - t_0$ (+ t <sub>v</sub> + t <sub>c</sub> )	α	T		
	Mg	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
									Кал.	Кд.
21	0,6538	8,1	14,2	10	740,98	2,0122	—11,9	1502,9	55,17	230,74
22	0,5940	7,3	15,8	10	744,67	1,9033	+ 3,8	1413,5	57,11	238,85
23	0,6950	8,1	15,2	20	745,56	2,1380	—46,8	1640,8	56,66	236,97

Въ среднемъ: 56,3 Кал.

ТАБЛИЦА 8.

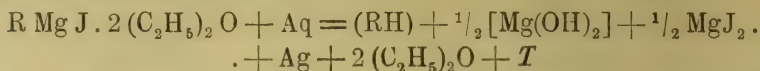


№№ оп.	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> MgJ · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O	W	t <sub>n</sub> -t <sub>0</sub> (+t <sub>v</sub> )	α	T		
	Mg	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O					Оп. мал. кал.	Гр.-мол.	
									Кал.	Кд.
24	0,6473	8,3	11,4	10	739,71	2,1365	— 0,4	1580,7	58,62	245,21
25	0,5287	7,3	17,8	10	747,97	1,7075	+ 6,6	1270,5	57,67	241,20
26	0,6293	7,7	4,0	20	737,82	2,0419	—34,2	1540,7	58,76	245,75

Въ среднемъ: 58,3 Кал.

## З а к л ю ч е н і е.

Всѣ полученные результаты, выражающіе величину  $T$  въ термическомъ уравненіи:



гдѣ  $R$  означаетъ попеременно:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$  и  $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ , могутъ быть резюмированы въ видѣ слѣдующей таблицы, составленной изъ цифръ, выражающихъ искомую величину исключительно въ большихъ калоріяхъ:

Соединенія.	$T$		
	I Въ бензолѣ.	II Въ бензинѣ и гексанѣ.	III Въ эфирѣ.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . . . .	56,1	58,6	58,1
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . . . .	57,6	60,6	61,0
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{MgJ.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . . . .	54,1	57,4	56,3
$\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ.}2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . . . . .	55,3	58,8	58,3

Изъ этой таблицы можно видѣть, что цифры, выражающія теплоту разложенія эфиратовъ, полученныхъ изъ индивидуальныхъ  $\text{Mg}$ -органическихъ соединений (столб. I и II), и цифры, выражающія теплоту разложенія эфиратовъ, полученныхъ по методу Гриньяра (столб. III), необыкновенно точно согласуются между собою; степень совпаденіе цифръ II и III столбцовъ превзошла всякія ожиданія, если принять во вниманіе характеръ изслѣдуемыхъ веществъ, хотя слѣдуетъ замѣтить, что между отдѣльными опытами колебанія гораздо шире.

Такимъ образомъ, можно считать, что данное сравнительно-термическое изслѣдованіе вполне подтвердило тождество между эфиратами, полученными изъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединений по описанному мною методу, и эфиратами, полученными непосредственно изъ магнія, іодюровъ и эфира по методу Гриньяра.

Термохимическія измѣренія были произведены въ лабораторіи проф. В. О. Лугинина, при необыкновенно любезномъ содѣйствіи А. Н. Щукарева, за что и выражаю имъ здѣсь свою глубочайшую благодарность.

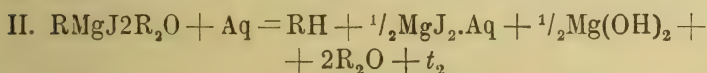
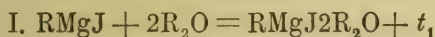


Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

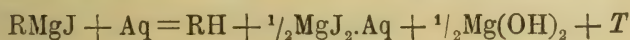
**Термохимическое изслѣдованіе реакцій разложенія водой индивидуальных смѣшанных магнійорганическихъ соединений.**

Вл. Ч е л и н ц е в а.

Изслѣдованіе термического эффекта разложенія водой индивидуальных смѣшанных магнійорганическихъ соединений типа  $\text{RMgHal}$ , интересное само-по-себѣ, вмѣстѣ съ тѣмъ должно было дать данныя, важныя въ смыслѣ контроля цифръ, найденныхъ въ моихъ предыдущихъ термохимическихъ изслѣдованіяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, на основаніи принципа начального и конечнаго состояній, тепло, выделяющееся при реакціяхъ:



должно быть равно теплу, выделяющемуся при реакціи:



т. е. данныя количества тепла должны быть связаны равенствомъ:

$$T = t_1 + t_2.$$

Въ практическомъ отношеніи это было важно въ томъ смыслѣ, что устраняло необходимость лишнихъ повтореній одного и того-же измѣренія; на этомъ основаніи я счелъ вполне достаточнымъ привести въ ниже-помѣщенныхъ таблицахъ всего лишь по одному опыту для cadaго  $\text{Mg}$ -органическаго соединения, при чемъ опыты съ  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$  и  $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$  были продѣланы какъ въ средѣ бензола, такъ и въ средѣ бензина.

Разложеніе водой безэфирныхъ магнійорганическихъ соединений производилось совершенно въ тѣхъ-же самыхъ условіяхъ, какъ

и разложеніе эфиратовъ<sup>1)</sup>, а также и при вычисленіяхъ были приняты во вниманіе тѣ-же самыя соображенія, которыя были приведены при ранѣе описанныхъ мною термическихъ изслѣдованіяхъ<sup>2)</sup>.

Въ слѣдующихъ далѣе таблицахъ указаны: 1) подъ знаками  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$  — радикалы, входящіе въ составъ магнійорганическихъ соединеній: этиль, норм. пропиль, изобутиль и изоамиль; 2) количества магнія, іодюра и растворителя, которыя служили для приготовленія исходнаго вещества; 3) количество взятой для разложенія воды; 4) подъ  $W$  — водное значеніе всей калориметрической системы, 5) подъ  $t_n - t_o$  ( $+ t_v + t_e$ ) — подъемъ температуры въ опытѣ, съ поправкой на радіацію, вычисленной по формулѣ Пфаундлера-Усова, и съ поправкой на испареніе растворителя; 6) подъ  $\tau$  — добавочное количество тепла, внесенное съ водой, служившей для разложенія, и 7) подъ  $T$  — термическій эффектъ — а) найденный въ опытѣ на взятое количество Mg-органическаго соединенія и выраженный въ малыхъ калоріяхъ и б) вычисленный на грамммолекулу соединенія, — въ большихъ калоріяхъ и килоджауляхъ. Къ этому слѣдуетъ прибавить, что поправка на испареніе растворителя —  $t^e$  относится только къ первымъ тремъ соединеніямъ; послѣднее-же — іодистый магнійизоамиль — какъ соединеніе, дающее при разложеніи жидкій углеводородъ, конечно, не требуетъ этой поправки.

Т а в л и ц а 1.

Опыты въ средѣ бензола.

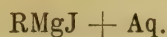
 $RMgJ + Aq.$ 

R	RMgJ			$H_2O$	$W$	$t_n - t_o$ ( $+ t_v + t_e$ )	$\tau$	$T$		
	Mg	RJ	$C_6H_6$					Оп. кал.	Кал.	К.-Дж.
$C_2$	0,6256	9,1	16,7	10	741,28	2,3124	—20,2	1734,3	66,53	278,27
$C_3$	0,6588	7,9	18,3	10	741,40	2,5505	— 7,2	1898,2	69,15	289,20
$C_4$	0,5695	9,2	14,2	10	740,80	2,0518	—13,4	1533,4	64,62	270,26
$C_5$	0,6338	10,8	16,6	10	743,12	2,3855	—19,0	1791,7	67,84	283,75

<sup>1)</sup> См. предыдущ. сообщеніе.<sup>2)</sup> Id. u. Berl. Ber. 38, 3664.

ТАБЛИЦА 2.

Опыты въ средѣ бензина.



R	RMgJ			H <sub>2</sub> O	W	$t_n - t_o$ $(+t_v + t_e)$	t	T		
	Mg	RJ	Бензинъ.					Оп. мал. кал.	Кал.	К.-Дж.
C <sub>3</sub>	0,6097	7,5	14,1	10	742,91	2,4613	-17,8	1846,3	72,67	303,96
C <sub>3</sub>	0,6068	10,4	12,6	10	741,94	2,4048	-14,0	1798,2	71,10	297,42

Между цифрами, полученными въ опытахъ съ бензиномъ, и цифрами, полученными въ опытахъ съ бензоломъ, несмотря на самое тщательное очищеніе бензола, остается приблизительно та-же раз-ница, которая была наблюдаема и при разложеніи эфиратовъ. Эта раз-ница ближе мною не была изслѣдована.

Что-же касается отношенія полученныхъ цифръ къ цифрамъ, полученнымъ въ моихъ предыдущихъ работахъ, то, дѣйствительно, между суммой теплотъ образованія эфиратовъ изъ ихъ ближай-шихъ компонентов и теплотъ ихъ разложенія водой, т. е. между  $t_1 + t_2$  — съ одной стороны, и величинами, изслѣдованными въ данной работѣ, т. е.  $T$  — съ другой стороны, оказалась довольно точная согласованность, что можно видѣть изъ слѣдующихъ сопо-ставленій:

I. Для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ въ бензолѣ:  $t_1 = 12,7$  Кал. или 53,1 К.-Дж.  
 $t_2 = 56,1$  „ „ 234,6 „

Въ суммѣ: 68,8 Кал. или 287,7 К.-Дж.

Непосред. найден.  $T = 66,5$  „ „ 278,3 „

II. Для *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgJ въ бензолѣ:  $t_1 = 12,6$  Кал. или 52,7 К.-Дж.  
 $t_2 = 57,6$  „ „ 240,9 „

Въ суммѣ: 70,2 Кал. или 293,6 К.-Дж.

Непосред. найден.  $T = 69,2$  „ „ 289,2 „

III. Для *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgJ въ бензинѣ:  $t_1 = 12,2$  Кал. или 51,0 К.-Дж.  
 $t_2 = 60,6$  „ „ 253,7 „

Въ суммѣ: 72,8 Кал. или 304,7 К.-Дж.

Непосред. найден.  $T = 72,6$  „ „ 303,9 „



IV. Для изо -  $C_4H_9MgJ$  въ бензолѣ:  $t_1 = 13,3$  Кал. или 55,9 К.-Дж.  
 $t_2 = 54,1$  „ „ 226,1 „

Въ суммѣ: 67,4 Кал. или 282,0 К.-Дж.  
 Непосред. найден.  $T = 64,6$  „ „ 270,3 „

V. Для изо -  $C_5H_{11}MgJ$  въ бензолѣ:  $t_1 = 12,5$  Кал. или 52,5 К.-Дж.  
 $t_2 = 55,3$  „ „ 231,3 „

Въ суммѣ: 67,8 Кал. или 283,8 К.-Дж.  
 Непосред. найден.  $T = 67,8$  „ „ 283,8 „

VI. Для изо -  $C_5H_{11}MgJ$  въ бензинѣ:  $t_1 = 12,0$  Кал. или 50,3 К.-Дж.  
 $t_2 = 58,8$  „ „ 246,2 „

Въ суммѣ: 70,8 Кал. или 296,5 К.-Дж.  
 Непосред. найден.  $T = 71,1$  „ „ 297,4 „

Изъ приведенныхъ цифръ можно видѣть, что разница между изслѣдованными тепловыми эффектами для различныхъ Mg-органическихъ соединений, съ жирными радикалами въ составѣ, очень незначительна. На этомъ основаніи, а также принимая во вниманіе характеръ подлежавшихъ изслѣдованію веществъ, изъ этихъ цифръ едва-ли можно вывести въ окончательной формѣ какія-нибудь законности относительно соотношенія между величиной изслѣдованнаго теплового эффекта и составомъ магнійорганическихъ соединений.

Тѣмъ не менѣе, полученные цифры показываютъ, что радикалы изслѣдованныхъ Mg-органическихъ соединений въ этомъ отношеніи располагаются въ слѣдующій рядъ:

- I.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$
- II.  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$
- III.  $CH_3 \cdot CH_2 -$
- IV.  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 -$

если представить ихъ въ порядкѣ убыванія цифръ, выражающихъ тепловой эффектъ разложенія водой соответствующихъ Mg-органическихъ соединений.

Если всмотрѣться въ этотъ рядъ и обратить вниманіе на указанное имъ соотношеніе группъ:  $CH_3 -$  и  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH -$  то нельзя не признать, что этотъ рядъ представляетъ изъ себя нѣчто правильное. Интересно при этомъ отмѣтить, что какъ разъ въ томъ-же порядкѣ убываетъ и скорость реакція соответствующихъ этимъ

радикаламъ іодуровъ съ магніемъ въ средѣ бензола или бензина при каталитическомъ воздѣйствіи третичныхъ аминовъ <sup>1)</sup>).

Такъ какъ вліяніе радикаловъ на скорость реакціи между іодурами и магніемъ,—измѣняющееся какъ разъ въ выше указанномъ порядкѣ,—въ всякаго сомнѣнія, въ виду громадной разницы въ этихъ скоростяхъ, то можно думать, что, несмотря на небольшую разницу между тепловыми эффектами и на нестойкость Mg-органическихъ соединений, полученныя цифры тѣмъ не менѣе указываютъ на вполнѣ реальное соотношеніе между изслѣдованными магнійорганическими соединениями, и слѣдовательно даютъ нѣкоторый матеріалъ для сужденія о зависимости между величиной теплового эффекта разложенія магнійорганическихъ соединений и входящими въ ихъ составъ радикалами.

Москва, 1904—1905 г.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

**Теплота образованія изъ элементовъ индивидуальных галоидныхъ магнійорганическихъ соединений и тепловой эффектъ реакціи ихъ полученія изъ галоидныхъ органическихъ соединений и магнія.**

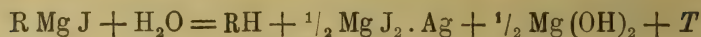
Вл. Челинцева.

# I.

Изложенныя въ предыдущихъ моихъ работахъ изслѣдованія теплотъ разложенія водой смѣшанныхъ галоидныхъ магнійорганическихъ соединений даютъ право поставить на очередь вопросъ о теплотѣ образованія этихъ соединений изъ элементовъ. Благодаря тому, что теплоты образованія изъ элементовъ всѣхъ другихъ членовъ уравненія реакціи разложенія водой магнійорганическихъ соединений, за исключеніемъ только собственно магнійорганическихъ соединений, уже извѣстны, то остается только воспользоваться найденными цифрами, подставивши ихъ въ это уравненіе, чтобы путемъ простаго вычисленія найти интересующія насъ величины.

<sup>1)</sup> Подробнѣе объ этомъ мною сообщено въ *Chemiker-Zeitung* 1906 г. № 33 стр. 378.

Для соединеній, принимающихъ участіе въ реакціи:



гдѣ RH означаетъ попеременно:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , извѣстны слѣдующія теплоты образованія изъ элементовъ, выраженные въ большихъ калоріяхъ <sup>1)</sup>:

Для $\text{H}_2\text{O}$	— 69,0 Кал.
Для $\text{MgJ}_2 \cdot \text{Ag}$	— 133,8 Кал.
Для $\text{Mg (OH)}_2$	— 217,8 Кал.

Теплоты образованія углеводовъ, вычисленные изъ теплотъ ихъ горѣнія, опредѣленныхъ съ одной стороны Томсеномъ, съ другой—Бертело и Матиньеномъ, выраженные точно также въ большихъ калоріяхъ, представляютъ слѣдующія величины <sup>2)</sup>:

	по Томсену	по Бертело и Матиньону	Среднее:
Для $\text{C}_2\text{H}_6$	— 24,6	23,3	23,9 Кал.
Для $\text{C}_3\text{H}_8$	— 28,8	30,5	29,6 Кал.
Для $\text{C}_4\text{H}_{10}$ <sup>3)</sup> —	33,8	—	33,8 Кал.
Для $\text{C}_5\text{H}_{12}$ <sup>4)</sup> —	36,9	—	36,9 Кал.

Такимъ образомъ мы имѣемъ подъ руками весь матеріалъ, необходимый для рѣшенія выше-поставленнаго вопроса.

Что касается, наконецъ, теплотъ разложенія водой магній-органическихъ соединеній, то изъ найденныхъ для нихъ значеній слѣдуетъ считать наиболѣе правильными цифры, найденныя въ опытахъ съ бензиномъ, ибо въ этихъ опытахъ было устранено вліяніе теплотъ растворенія магнійорганическихъ соединеній, что наблюдалось въ опытахъ съ бензоломъ. Эти цифры, какъ видно изъ опытовъ съ  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ , приблизительно на 3,5 Кал. больше для опытовъ съ бензиномъ, чѣмъ для опытовъ съ бензоломъ; поэтому и для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$ , для которыхъ эти цифры не могли быть получены непосредственно въ опытахъ съ бензиномъ, цифры увеличены на эту разность.

<sup>1)</sup> М. Berthelot—«Thermochimie, Données et loi numeriques».

<sup>2)</sup> В. Ф. Лугининъ—«Описаніе различныхъ методовъ опред. теплотъ горѣнія органич. соединеній».

<sup>3)</sup> и <sup>4)</sup> Теплоты образованія  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  вычислены изъ теплотъ горѣнія триметилметана и тетраметилметана, такъ-какъ теплоты горѣнія изобутана и изопентана непосредственно не были опредѣлены; возможность такого вычисленія основывается на томъ, что теплоты горѣнія изомеровъ, какъ извѣстно, очень близки между собой.



Теплота образованія изъ элементовъ  $C_2H_5MgJ$ .

Подставивши въ вышеприведенное уравненіе общаго типа соотвѣтствующія  $C_2H_5MgJ$  цифры, измѣнивши ихъ знаки на обратные, мы приходимъ къ слѣдующему уравненію съ однимъ неизвѣстнымъ, отвѣчающимъ теплотѣ образованія изъ элементовъ:

$$-x - 69,0 = -23,9 - 66,9 - 108,9 + 70,0$$

откуда  $x = 60,7$  Кал.

Теплота образованія изъ элементовъ  $C_3H_7MgJ$ .

При соотвѣтствующемъ этому соединенію преобразованіи того-же общаго уравненія разложенія водой индивидуальныхъ магнійорганич. соединеній, мы приходимъ къ уравненію:

$$-x - 69,0 = -29,6 - 66,9 - 108,9 + 72,7$$

откуда  $x = 63,7$  Кал.

Теплота образованія изъ элементовъ  $C_4H_9MgJ$ .

При аналогичномъ преобразованіи того-же общаго уравненія соотвѣтственно соединенію  $C_4H_9MgJ$ , мы получимъ уравненіе:

$$-x - 69,0 = -33,8 - 66,9 - 108,9 + 68,1$$

откуда  $x = 72,5$  Кал.

Теплота образованія изъ элементовъ  $C_5H_{11}MgJ$ .

Дѣлая подстановку такъ-же, какъ въ предыдущихъ случаяхъ, соотвѣтственно соединенію  $C_5H_{11}MgJ$ , мы отъ общаго уравненія приходимъ къ слѣдующему числовому уравненію:

$$-x - 69,0 = -36,9 - 66,9 - 108,9 + 71,1$$

откуда  $x = 72,6$  Кал.

Всѣ полученные результаты могутъ быть представлены въ видѣ слѣдующей таблицы:

Соединенія      Теплоты образованія изъ элементовъ.

$C_2H_5MgJ$	60,7 Кал.
$C_3H_7MgJ$	63,7
$C_4H_9MgJ$	72,5
$C_5H_{11}MgJ$	72,6

Если сравнить эти цифры съ цифрами, выражающими теплоты разложенія водой этихъ соединеній, то можно видѣть, что измѣненія цифръ того и другого ряда не параллельны. Отсутствие здѣсь параллелизма объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что въ эти

послѣднія величины вошли, между прочимъ, теплоты образованія изъ элементовъ радикаловъ:  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  и  $C_5H_{11}$ , тогда какъ на теплотахъ разложенія водой сказалась только разница въ силѣ ихъ связи съ группой— $MgJ$ , сравнительно со связью съ присоединяющимся къ нимъ, по разложеніи водой, атомомъ водорода.

На ряду съ теплотами образованія изслѣдованныхъ магнійорганическихъ соединений изъ элементовъ, интересно было-бы знать также теплоты ихъ образованія изъ компонентовъ: магнія, іода и радикаловъ, такъ какъ эти послѣднія величины могли-бы дать намъ представленіе о теплотахъ присоединенія радикаловъ въ этихъ соединеніяхъ къ магнію или по крайней мѣрѣ объ ихъ относительной градаціи. Хотя нѣкоторые основанія для подобнаго рода вычисленій мы и находимъ у Томсена <sup>1)</sup>, однако—въ виду того, что намъ пришлось-бы при нашихъ вычисленіяхъ опредѣлять теплоты образованія изъ элементовъ радикаловъ, вопросъ о которыхъ требуетъ еще дальнѣйшей разработки положенныхъ Томсеномъ основаній,—мы принуждены ограничиться только сопоставленіемъ найденныхъ нами величинъ съ теплотой образованія изъ элементовъ  $MgJ_2$ . Эта послѣдняя величина опредѣлена Бекетовымъ <sup>2)</sup>; по его изслѣдованіямъ:

Теплота образ. изъ элементовъ  $JMgJ=84,0$  Кал.

Возьмемъ для сравненія простѣйшее изъ изслѣдованныхъ магнійорг. соединений:

Теплота образ. изъ элементовъ  $C_2H_5MgJ=60,7$  Кал.

Вычитая одну величину изъ другой мы узнаемъ разницу въ теплотахъ образованія этихъ соединеній, но не получаемъ никакого представленія о теплотѣ присоединенія радикала къ магнію въ магнійорганическомъ соединеніи, что было-бы крайне интересно съ теоретической точки зрѣнія, въ виду необыкновенной реакціонной способности магнійорганическихъ соединеній.

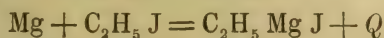
## II.

Какъ теплоты разложенія водой магнійорганическихъ соединеній дали намъ возможность опредѣлить теплоты образованія ихъ изъ элементовъ, такъ эти послѣднія даютъ возможность опредѣлить ту теплоту, которая выделяется при взаимодействіи іодуровъ съ

<sup>1)</sup> J. Thomsen — «Thermochemische Untersuchungen» 4; Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 657 и 52, 343.

<sup>2)</sup> Н. Н. Бекетовъ—Bullet. St.-Petersb. Acad. 34 (1892).

магніемъ при полученіи смѣшанныхъ магнійорганическихъ соединений—какъ по методу Гриньяра, такъ и по методу, основанному на каталитическомъ дѣйствіи третичныхъ аминовъ <sup>1)</sup>). Въ самомъ дѣлѣ, если мы возьмемъ реакцію іодистаго этила съ магніемъ, результатомъ которой является іодистый магнійэтилъ, что выражается термо-химическимъ уравненіемъ:



и подставимъ въ него теплоты образованія, соотвѣтствующія его элементамъ, измѣнивши ихъ знаки на обратные, то получимъ:

$$0 - 9,9 = -60,7 + Q \quad \text{по Томсену}$$

$$0 - 24,7 = -60,7 + Q \quad \text{по Бертело}$$

[Въ виду огромной разницы въ теплотѣ образованія изъ элементовъ іодистаго этила по Томсену и по Бертело, мы сочли необходимымъ привести для него обѣ имѣющіяся цифры]. Изъ этихъ уравненій:

$$Q = \begin{cases} +50,8 \text{ Кал. по Томсену} \\ +39,0 \text{ Кал. по Бертело} \end{cases}$$

Теплоты образованія изъ элементовъ другихъ изслѣдованныхъ нами іодуровъ, а именно:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ , къ сожалѣнію, не опредѣлены, а поэтому мы лишены возможности вычислить для нихъ соотвѣтствующія значенія  $Q$ ; тѣмъ не менѣе—можно думать, что эти послѣднія едва-ли сильно отличаются отъ найденной величины.

Такимъ образомъ при образованіи галогидныхъ магнійорганическихъ соединений изъ магнія и іодуровъ выделяется очень значительное количество тепла, что и обусловливаетъ такое бурное кипѣніе эфира при полученіи этихъ соединений по методу Гриньяра и не менѣе бурное кипѣніе бензола при полученіи ихъ по описанному мною методу. При этомъ въ опытахъ по методу Гриньяра къ этой величинѣ присоединяется еще величина теплоты превращенія индивидуальныхъ магнійорганическихъ соединений въ эфирные комплексы, равная для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ , какъ я уже имѣлъ случай сообщать <sup>1)</sup>),—12,7 кал., такъ что:

1 гр.-ат.  $\text{Mg} + 1$  гр.-мол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  при каталитич. воздѣйствіи третичныхъ аминовъ въ бензолѣ выделяетъ  $Q$  кал.

1 гр.-ат.  $\text{Mg} + 1$  гр.-мол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  по методу Гриньяра въ эфирѣ выделяетъ  $Q + 12,7$  кал.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 37, 367; Berl. Ber. 37, 4534.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 37, 1100; Berl. Ber. 38, 3664.



Не смотря на такой большой тепловой эффектъ взаимодействія іодуровъ съ магніемъ, система, состоящая изъ этихъ тѣлъ, тѣмъ не менѣе, какъ мы знаемъ, способна неопредѣленно долгое время находиться въ покоѣ, безъ всякихъ измѣненій въ своемъ состояніи.

Но именно этимъ тепловымъ эффектомъ объясняется, почему при внесеніи въ систему катализаторовъ: эфира въ опытахъ Гриньяра и третичныхъ аминовъ въ описанныхъ мною опытахъ,—какъ веществъ, позволяющихъ системѣ преодолѣть ея пассивное сопротивленіе,—начинается та энергичная реакція, въ результатѣ которой образуются смѣшанныя магнійорганическія соединенія.

Въ заключеніе считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить здѣсь мою глубокую благодарность А. Н. Щукареву и проф. И. А. Каблукову за ихъ необыкновенно-радушное отношеніе къ моимъ работамъ и за ихъ полезные совѣты при выше изложенныхъ изслѣдованіяхъ.

Москва 8 марта 1906 г.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

## 15. О скорости химическихъ превращеній въ полиметиленовыхъ рядахъ.

Н. Меншуткина.

Въ этой статьѣ я дѣлаю попытку приложить къ изслѣдованію замкнутой цѣпи полиметиленовыхъ колецъ методы измѣренія скоростей образованія сложныхъ и простыхъ эфировъ для полиметиленовыхъ алкогелей и скорости соединенія аминовъ этихъ алкогелей съ бромистымъ аллиломъ, методы, которые дали мнѣ возможность, въ предшествующихъ моихъ работахъ, установить правильности измѣненія скоростей названныхъ реакцій въ зависимости отъ строенія углеродныхъ и гетероатомныхъ цѣпей, какъ открытыхъ, такъ и замкнутыхъ.

Изслѣдованіе полиметиленовыхъ соединеній, въ указанномъ направленіи, было мною начато уже давно. Покойный В. В. Марковниковъ, а также Н. М. Кижнеръ, въ свое время, снабдили

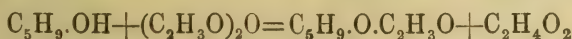
меня нѣкоторыми соединеніями, полученными изъ Бакинской нефти, и производными ряда ментола. Но изслѣдованіе оставалось весьма неполнымъ—природа даетъ намъ лишь разрозненные члены большаго отдѣла полиметиленовыхъ соединеній. Систематическое изученіе этихъ соединеній явилось возможнымъ только теперь, когда сдѣлались извѣстными синтетическіе пути для ихъ полученія. Методы гидрогенизаціи ароматическихъ соединеній, данныя Сабатье, были приложены С. П. Гвоздовымъ въ лабораторіи Политехническаго Института для полученія этимъ путемъ соединеній гексаметиленнаго ряда, которыя и были предоставлены въ мое распоряженіе. Изслѣдованіе, однако, могло быть доведено до окончанія только благодаря любезности Н. Д. Зелинскаго, отъ котораго мною получены алкоголи пентаметиленоваго, гекса- и гептаметиленовыхъ рядовъ. Прошу всѣхъ названныхъ лицъ принять выраженіе моей сердечной признательности.

## I.

Экспериментальные методы и полученные численные результаты.

Изложеніе работы я начну съ описанія употребленныхъ экспериментальныхъ методовъ и сообщенія полученнаго, при ихъ помощи, числового матеріала.

1. Этерификація полиметиленовыхъ алкоголей. Скорость этирификаціи измѣрялась, подобно тому, какъ и въ прежнихъ изслѣдованіяхъ, такимъ образомъ, что къ объему эквивалентной смѣси алкоголя и уксуснаго ангидрида прибавляли 15 объемовъ бензола. Разлитая по трубочкамъ, смѣсь нагрѣвалась опредѣленное время въ термостатѣ при  $100^{\circ}$  и по окончаніи нагрѣванія разбивалась въ склянкахъ съ пришлифованными пробками, заключавшими небольшое количество воды. Титрованіе не вошедшей въ этерификацію уксусной кислоты  $\frac{1}{30}$  н. баритовой водой производилось чрезъ 24 часа послѣ разбитія трубочки. Реакція напр. для циклопентанола выражается равенствомъ:



Константа этирификаціи вычисляется по уравненію для двучастичныхъ реакцій,

$$k = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$$

причемъ  $A=100$  и количество превращенія  $x$  выражается въ процентахъ;  $t$  время въ минутахъ.

Полиметиленовые алкоголи этерификуются привильно, въ доказательство чего прошу позволенія подробно привести лишь одну изъ серій опредѣленій константы скорости этерификаціи цикlopentанолъ.

### Этерификація цикlopentанолъ.

$t$	$\alpha$	$k$
20	27,68	0,0191
40	42,68	0,0186
60	53,20	0,0189
90	62,94	0,0188
Среднее		0,0189

Для другихъ полиметиленовыхъ алкоголей приведу лишь измѣренныя константы скорости, которыя и даны въ слѣдующей таблицѣ, причемъ указываю, что какъ въ таблицѣ, такъ и въ статьѣ нумерація углеродныхъ атомовъ въ полиметиленовыхъ кольцахъ не всегда совпадаетъ съ обычно принятою. Въ моихъ обозначеніяхъ  $C_1$  всегда обозначаетъ углеродный атомъ кольца, несущій гидроксилъ, такъ что изомерія алкоголей обуславливается исключительно положеніемъ боковой цѣпи. Въ таблицѣ сообщены и свойства употребленныхъ препаратовъ, поскольку онѣ были мнѣ указаны.

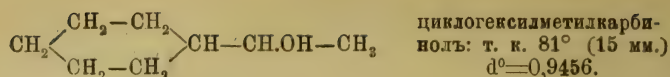
### Рядъ пентаметилена.

		Константы этерификаціи
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \begin{array}{l}  3 \quad 2 \\  4 \quad 5 \\  \quad 1  \end{array}  \begin{array}{l}  \diagup \\  \diagdown  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{CH.OH} \\  \text{CH.OH}  \end{array}  $	циклопентанолъ (1): т. к. $140,5^\circ; d_4^{21} = 0,9395$	0,0189
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \begin{array}{l}  \diagup \\  \diagdown  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{CH.OH} \\  \text{CH.OH}  \end{array}  $	метил(2)циклопентанолъ (1) т. к. $148^\circ - 149^\circ; d_4^{14} = 0,9273$ .	0,0126
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \begin{array}{l}  \diagup \\  \diagdown  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{CH.OH} \\  \text{CH.OH}  \end{array}  $	метил(3)циклопентанолъ(1): т. к. $151^\circ - 153^\circ; d_4^{21} = 0,9122$ .	0,0166
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 - \text{CH} \\    \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3  \end{array}  \begin{array}{l}  \diagup \\  \diagdown  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{CH.OH} \\  \text{CH.OH}  \end{array}  $	диметил(2,5)циклопентанолъ (1): т. к. $160^\circ - 161^\circ; d_4^{18} = 0,8931$ ; $[\alpha]_D = +6^\circ, 72$ .	0,0085
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH} \\    \quad   \\  \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2  \end{array}  \begin{array}{l}  \diagup \\  \diagdown  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{CH.OH} \\  \text{CH.OH}  \end{array}  $	диметил(2,4)циклопентанолъ (2): т. к. $154^\circ - 155^\circ; d_4^{18} = 0,9083$ .	0,0131



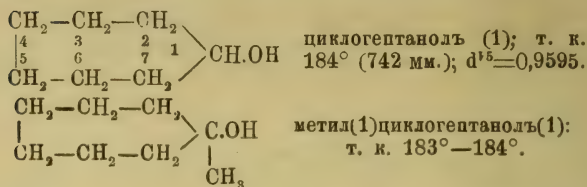
**Рядъ гексаметилена.**

		Константы этерификации.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \\ \begin{array}{c} 4 \quad 5 \quad 6 \quad 1 \end{array} \end{array}$	циклогексано́ль (1): т. к. 60°6 (765,5 мм.); $d^0=0,9471$ ; изъ фенола.	0,0138
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C.OH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	метил(1)циклогексано́ль(1): т. п. 26°; т. к. 168° (752 мм.); $d^{20}=0,8983$ .	0,0004
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \end{array}$	метил(2)циклогексано́ль (1): т. к. 165,5°—166°, $d_4^{17}=0,9225$ .	0,0074
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \end{array}$	метил(3)циклогексано́ль (1): изъ пулегона; т. к. 9,51°—92,5° (35 мм.) $d_4^{21}=$ $=0,9137$ ; $[\alpha]_D=-3^\circ$ , 68.	0,0139
$\text{CH}_3 - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH}$	метил(4)циклогексано́ль(1); т. к. 173°; $d^{20}=0,9328$ .	0,0052
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C.OH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$	диметил(1,3)циклогекса- но́ль(1); т. п. 45°—48°; т. к. 168° (752 мм.)	0,0003
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	цисъ диметил(3,5)циклогекса- но́ль (1): т. к. 185° (760 мм.); $d^{21}=0,9109$ .	0,0142
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трансъ диметил(3,5) цикло- гексано́ль (1): т. п. 37°— 38°.	0,0143
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH.OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропил(2)метил(5)ци- логексано́ль (1): менто́ль естеств.; т. п. 42°.	0,0052
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	циклогексилкарбино́ль: т. к. 76° (12 мм.); $d^0=$ $=0,941$ .	0,0250

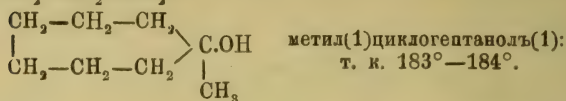
Константы  
этерификаціи.

0,0071

## Рядъ гептаметиленъ.



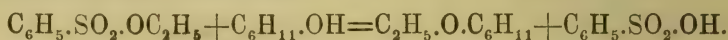
0,0121



0,0003

Въ слѣдующихъ главахъ мы подвергнемъ систематическому разсмотрѣнію произведенныя измѣренія.

2. Образованіе смѣшаннаго этилциклогексильнаго эфира. Скорость образованія смѣшаннаго простаго эфира была измѣрена при циклогексанолю, вторичномъ алкоголю и при метил(1)циклогексанолю(1), алкоголю третичномъ. Для перваго изъ написанныхъ алкоголей, равенство образованія этилциклогексильнаго эфира, слѣдующее:



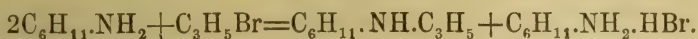
За невозможностью, вслѣдствіе нерастворимости продуктовъ реакціи, употреблять обычные растворители, опытъ ведутъ въ присутствіи 15-ти частицъ изслѣдуемаго спирта. Титрованіе сульфобензоловой кислоты баритомъ допускаетъ опредѣлить количество образовавшагося эфира. Температура  $100^\circ$ . Подробности опытовъ даны въ источникахъ. Вслѣдствіе значительнаго избытка одного изъ дѣйствующихъ тѣлъ, вступающихъ въ реакцію, уравненіе скорости послѣдней отвѣчаетъ логарифмическому закону

$$k = \log \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Значеніе буквъ тоже, какъ было указано выше. Чтобы ближе указать на приложимость этого метода къ алкоголямъ полиметиленовыхъ рядовъ, приведу серію опытовъ съ циклогексанолюмъ:

$t$	$x$	$k$
25	9,03	0,00154
44	14,30	0,00152
90	24,07	0,00133
125	29,92	0,00123
Среднее		0,00140

3. Скорость алкилирования полиметиленовых аминовъ. Третій экспериментальный методъ изслѣдованія строенія цѣпей состоитъ въ измѣреніи скорости соединенія полиметиленовыхъ аминовъ съ бромистымъ аллиломъ или бромистымъ метиломъ. Равенство взаимодействія напр. циклогексиламина съ бромистымъ аллиломъ слѣдующее:



Определение образовавшегося бромоводорода в соли амина позволяет определить ход реакции: я совершаю его титрованием алкогольным раствором натром, по описанному мною методу количественного определения аммиака и аминов в их солях. Опыт производится в присутствии 15 объемов бензола при 100°. Так как в реакции участвуют две частицы амина, константа вычисляется по формулѣ:

$$k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}.$$

при томъ же значеніи буквъ, какъ было равѣе указано.

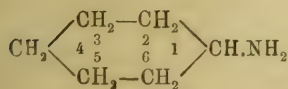
Отсылая за подробностями экспериментирования къ указаннымъ въ концѣ этой главы литературнымъ источникамъ, прошу позволенія привести подробнѣе серію дѣйствія бромистаго аллила на циклогексиламинъ, чтобы подтвердить приложимость этого метода къ полиметиленовымъ аминамъ.

Циклогексиламинъ и бромистый аллилъ.

$t$	$x$	$k$
4'	26,31	0,01783
8'	44,82	0,01850
12'	59,43	0,01988
16'	66,25	0,01855
	Среднее	0,01869

Этимъ методомъ были измѣрены константы соединенія бромистаго аллила со слѣдующими аминами ряда гексаметиленовъ:

Константы  
адкилированія.



циклогексиламинъ (1):  
т. к. 133,5°—134,5° (760  
мм.);  $d^{20}_4=0,8648$ . Гид-  
рирование анилина.

0,01869



		Константы алкилированія
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH} - \text{CH}_2 \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{CH.NH}_2  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></p>	метил(3)циклогексил-аминъ (1): т. к. 145° (752 м.).	0,00884
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{CH}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{CH.NH}_2  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">CH<sub>3</sub></p>	изопропил(2)метил(5)циклогексиламинъ (1) или 1 ментиаминъ: т. к. 205°; d=0,855; [α] <sub>D</sub> =-38°.	0,00370
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{CH} - \text{CH} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{CH}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{CH.NH}_2  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">CH<sub>3</sub></p>	триметил(2, 3, 5)циклогексиламинъ (1): т. к. 176°—178° (756 мм.).	0,00730
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 - \text{CH} \\  / \quad \backslash \\  \text{C}_3 - \text{CH} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{C.NH}_2  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">CH<sub>3</sub></p>	триметил(1, 2, 4)циклогексиламинъ (1): т. 173°—174°; d <sup>25</sup> <sub>4</sub> =0,8292.	0,00206

Изложивъ экспериментальные методы, примененные при настоящемъ изслѣдованіи, для опредѣленія скоростей реакцій, мы можемъ приступить къ обсужденію полученныхъ константъ скоростей. Предварительно, однако, необходимо сдѣлать слѣдующія замѣчанія.

Для упрощенія, константы, чрезъ умноженія на 10 въ необходимой степени, обращаютъ въ цѣлыя числа, которыя далѣе и будутъ примѣняться при разслѣдованіи полученныхъ результатовъ.

Для сравненія свойствъ замкнутой цѣпи полиметиленовыхъ соединеній съ свойствами другихъ классовъ цѣпей, я широко пользуюсь прежними изслѣдованіями, какъ моими, такъ и моихъ учениковъ, сдѣланными въ химическихъ лабораторіяхъ С.-Петербургскаго Университета и С.-Петербургскаго Политехническаго Института <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Чтобы не пестрить сносками настоящее изслѣдованіе, предпочитаю указывать главнѣйшія работы, на которыя буду ссылаться.

Константы этерификаціи. 1) Н. Меншуткинъ: о скоростяхъ образованія сложныхъ эфировъ, Ж. Р. Х. О. 19, 623. 2) В. Доброхотовъ: о скоростяхъ образованія уксусныхъ эфировъ нѣкоторыхъ кольчатыхъ спиртовъ, Ж. Р. Х. О. 27, 342. 3) К. Пановъ: скорости образованія уксусныхъ эфировъ нѣкоторыхъ кольчатыхъ алкогелей, Ж. Р. Х. О. 35, 93.

Константы образованія простыхъ эфировъ. 4) В. Загребинъ константы скорости образованія простыхъ эфировъ, Ж. Р. Х. О. 30, 711. 5)

## II.

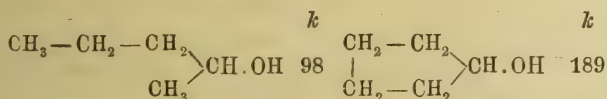
## Образованіе полиметиленовыхъ колець.

Соотвѣтственно ихъ строенію, изученіе полиметиленовыхъ соединенийъ, по отношенію къ скоростямъ химическихъ превращеній, должно обнимать изученіе полиметиленовыхъ колець и примыкающихъ къ углероднымъ атомамъ кольца разнообразныхъ боковыхъ цѣпей, которыя и обуславливаютъ все богатство формъ полиметиленовыхъ соединенийъ. Главы II и III настоящаго изслѣдованія будутъ посвящены изученію полиметиленовыхъ колець.

Замкнутая цѣпь полиметиленоваго кольца и открытая цѣпь предѣльнаго углеводорода нормальнаго строенія заключаютъ звенья того же состава и строенія— $\text{CH}_2$ —. Сравненіе константъ скорости тождественныхъ реакцій, для соединений одинаковаго количества звеньевъ въ цѣпи, и отличающихся только тѣмъ условіемъ, что одна цѣпь открытая, а другая замкнутая—позволяетъ выразить эффектъ замыканія цѣпи на величины константъ скоростей въ тѣхъ же единицахъ, въ которыхъ выражены сами константы скорости.

Мы начнемъ сравненіе константъ этерификаціи циклопента-нола, диклогексанола и циклогептанола съ константами этерификаціи предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей, заключающихъ, какъ перемѣняющіяся состава, метильную группу и группу  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  нормальнаго строенія.

Константы этерификаціи пропилметилкарбинола и циклопента-нола



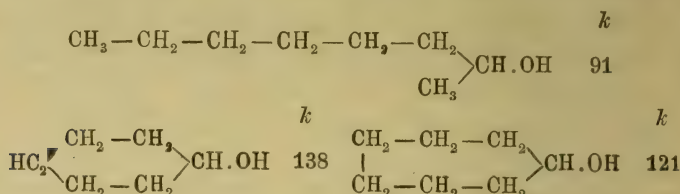
показываютъ, что эффектъ замыканія открытой цѣпи при потерѣ двухъ водородныхъ атомовъ и, соотвѣтственно, при установленіи

М. Розенфельдъ-Фрейбергъ: по вопросу о скоростяхъ образованія простыхъ эфировъ Ж. Р. Х. О. 34, 422.

Константы алкилированія: 6) Н. Меншуткинъ: о скоростяхъ образованія аминовъ Ж. Р. Х. О. 27, 36 и 27, 137. 7) Н. Меншуткинъ: опытъ изслѣдованія вліянія боковыхъ цѣпей на свойства углеродныхъ соединенийъ съ открытыми цѣпами Ж. Р. Х. О. 29, 444. 8) Н. Меншуткинъ: о распредѣленіи скорости въ бензольномъ кольцѣ Ж. Р. Х. О. 29, 616 и 30, 232. 9) Н. Меншуткинъ: количественное опредѣленіе аминовъ въ ихъ соляхъ, Ж. Р. Х. О. 29, 241. 10) Н. Меншуткинъ: о скоростяхъ соединенія нѣкоторыхъ гетероци-лическихъ аминовъ съ бромгидридами, Ж. Р. Х. О. 34, 411. 11) Н. Нагорновъ: дѣйствіе дипропиламина на изомерные бромнитробензолы, Ж. Р. Х. О. 29, 705.

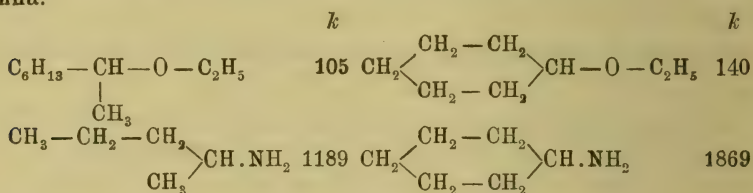
связей между углеродными атомами, сказывается значительнымъ увеличеніемъ константы скорости, какъ бы приращеніемъ скорости системы.

Сравненіе константы гексилметилкарбинола съ константами циклогексанола и циклогептанола приводитъ къ тому же выводу:



Для подтвержденія факта приращенія константы скорости мы не можемъ воспользоваться константами этерификаціи многочисленныхъ изслѣдованныхъ метилированныхъ производныхъ вышеуказанныхъ полиметиленовыхъ алкоголей, такъ какъ неизвѣстны константы этерификаціи соответствующихъ предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей.

Сличеніе константъ другихъ реакцій приводитъ насъ къ тому же выводу, какъ выше: указываемъ на константы образованія этилциклогексильнаго эфира и такового же эфира метилгексилкарбинола, а также константы алкилированія  $\alpha$  пентиламина и циклогексил-амина:



Мы приходимъ къ выводу, что образованіе полиметиленоваго кольца, замыканіемъ открытой цѣпи нормальнаго строенія, сопровождается увеличеніемъ скорости разсматриваемой реакціи.

Увеличеніе скорости является наибольшимъ при образованіи пентаметиленоваго кольца: оно менѣе при образованіи гексаметиленоваго и еще менѣе при образованіи гептаметиленоваго кольца.

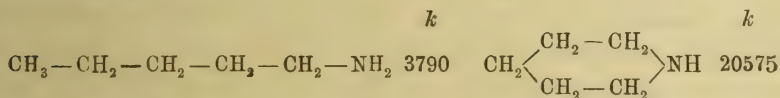
Въ 1898 году, когда я въ первый разъ сдѣлалъ сопоставленіе константъ алкилированія пентиламиновъ и циклогексил-амина и указалъ на большую константу циклогексил-амина, П. Петренко-Критченко <sup>1)</sup>, по поводу этого факта, сдѣлалъ замѣчаніе, что скорость

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 30.



соединенія полиметиленовыхъ кетоновъ съ гидроксиламиномъ болѣе, чѣмъ кетоновъ съ открытыми цѣпиями. Съ того времени онъ значительно распространилъ изслѣдованія и на соединенія полиметиленовыхъ кетоновъ съ фенилгидразиномъ и кислымъ сѣрнистокислымъ калиемъ. Многочисленные его измѣренія появились въ только что напечатанной статьѣ «о скорости образованія оксимовъ» <sup>1)</sup> и представляютъ новыя и весьма вѣскія доказательства для выведеннаго выше положенія относительно скорости образованія полиметиленовыхъ колецъ.

Образованіе замкнутой цѣпи изъ открытой, протекающее при увеличеніи константы скорости разсматриваемой реакціи, не есть специфическій признакъ образованія полиметиленоваго кольца, но представляетъ, какъ показываютъ сравненія скоростей образованія другихъ колецъ, общее свойство кольчатыхъ системъ, какъ алициклическихъ, такъ и гетероциклическихъ. Увеличеніе скорости имѣетъ мѣсто въ гораздо большей степени, чѣмъ это указано выше для константъ этерификаціи, при сравненіи константъ алкилированія пиперидина и нормальнаго пентиламина: изъ послѣдняго фактически образуется первый.



Въ этомъ случаѣ, замыканіе открытой цѣпи происходитъ за счетъ гетероатома кольца, т. е. атома азота и, конечно, углеродныхъ атомовъ, и не смотря на то, что открытая цѣпь отвѣчаетъ первичному амину, а замкнутая цѣпь амину вторичному, константа алкилированія пиперидина болѣе чѣмъ въ пять разъ превосходитъ константу нормальнаго пентиламина.

Если при образованіи колецъ, въ которыхъ атомы кольца связаны простою связью, происходитъ приращеніе скорости, то, спрашивается: не будетъ-ли это правило имѣть мѣсто и при образованіи кольчатыхъ системъ, въ которыхъ атомы кольца соединены кратными связями? На этотъ вопросъ я склоненъ дать утвердительный отвѣтъ. Существованіе колецъ столь прочныхъ, какъ бензолъ; большія скорости, встрѣчаемыя при превращеніяхъ его производныхъ; константы этерификаціи феноловъ, наибольшія между третичными спиртами; всѣ константы полиметиленовыхъ алкоголей, которыя будутъ приведены далѣе, ниже соотвѣтствующихъ бензолныхъ сое-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 4152.

диней; всё эти обстоятельства склоняютъ меня дать положительный отвѣтъ на вышеставленный вопросъ. Что касается гетероциклическихъ колецъ, то и въ этомъ случаѣ указанія намъ даютъ существованіе столь прочныхъ, абсолютно и относительно, системъ каковы пиридинъ, тіофенъ, пирроль, азолы и т. п.

Дѣлая шагъ далѣе въ нашихъ выводахъ, необходимо признать наступленіе приращенія скорости и въ томъ случаѣ, когда среди открытой цѣпи образуется небольшая алициклическая или гетероциклическая замкнутая группа. Возможно, что приращеніе скорости и въ этомъ случаѣ будетъ въ зависимости отъ числа атомовъ, входящихъ въ кольчатую систему. Вспомнимъ, съ какою легкостью образуется пятичленное лактоное кольцо. Легкое наступленіе такъ называемыхъ реакцій уплотненія съ образованіемъ кольчатыхъ группъ, принадлежитъ также къ ряду разсматриваемыхъ явленій. Здѣсь намѣчается большое поле для подтвержденія высказанныхъ наведеній опытомъ.

Считаемъ нужнымъ закончить эту главу разсмотрѣніемъ того, что въ химическомъ смыслѣ представляетъ употребляемый терминъ приращеніе скорости? Предшествующими моими изслѣдованіями было показано, что для тѣхъ реакцій, которыми мы занимаемся, максимумъ скорости реакціи наблюдается при одновуглеродныхъ соединеніяхъ, не заключающихъ цѣпей. Образованіе всякой углеродной цѣпи совершается, какъ я выражаюсь, съ нѣкоторой затратой скорости. Сравнивая для различныхъ цѣпей эту затрату скорости при ихъ образованіи, оказывается, что эта затрата менѣе при образованіи замкнутой цѣпи, чѣмъ открытой. Этотъ же фактъ и выражается положеніемъ, что образованіе замкнутой цѣпи изъ открытой сопровождается приращеніемъ скорости.

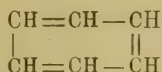
Возвращаемся къ дальнѣйшему изслѣдованію полиметиленовыхъ колецъ.

### III.

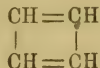
Вліяніе числа углеродныхъ атомовъ кольца на константы этерификаціи полиметиленовыхъ алкоголей.

Для соединеній съ открытыми цѣпиями образованіе гомологовъ является обычнымъ явленіемъ, при чемъ новая вступающая метильная группа соединяется съ послѣднимъ звеномъ открытой цѣпи. Этимъ же путемъ, удлиненіемъ открытой боковой цѣпи состава  $C_nH_{2n+1}$ , и кольчатые соединенія могутъ образовать гомологи. Гомологическій рядъ, собственно кольчатыхъ системъ (Kernhomologe,

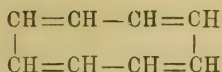
гомологическія ядра) могутъ представить только полиметиленовыя кольца, общаго состава, выражаемаго формулой  $(\text{CH}_2)_n$ . Другія кольчатыя системы, хотя бы одного строенія, но по своему составу, не выражающемуся одной общей формулой, какъ напр. бензолъ



и его аналоги по строенію, тетрабензолъ



или октобензолъ



правда, пока неизвѣстныя, не рассматриваются какъ члены одного ряда. По этимъ соображеніямъ казалось мнѣ не лишнимъ важности остановиться на разсмотрѣніи вліянія числа звеньевъ, или, что все равно, числа углеродныхъ атомовъ полиметиленоваго кольца, на измѣненіе скорости этерификаціи алкоголей, отъ такого кольца происходящихъ.

Въ моемъ распоряженіи были три гомолога, съ увеличивающимся числомъ звеньевъ кольца, вторичныхъ полиметиленовыхъ алкоголей. Они дали слѣдующія константы этерификаціи:

	<i>k</i>
Циклопентаноль $\text{C}_5\text{H}_9.\text{OH}$ . . . .	189
Циклогексаноль $\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{OH}$ . . . .	138
Циклогептаноль $\text{C}_7\text{H}_{13}.\text{OH}$ . . . .	121

Съ увеличеніемъ числа звеньевъ  $-\text{CH}_2-$  полиметиленоваго кольца константы этерификаціи уменьшаются. Для ближайшаго изученія хода уменьшенія величинъ этихъ константъ съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса полиметиленовыхъ алкоголей, сравнимъ это уменьшеніе съ тѣмъ, которое мы встрѣчаемъ въ открытыхъ цѣпяхъ нормальнаго строенія, въ которыхъ также увеличеніе числа звеньевъ происходитъ на звено  $-\text{CH}_2-$ , т. е. того же состава и того же способа связи, какъ въ полиметиленовыхъ соединеніяхъ. Предстоитъ сравнить константы полиметиленовыхъ алкоголей съ константами этерификаціи предѣльныхъ первичныхъ алкоголей и вторичныхъ, причемъ цѣпь и въ тѣхъ и другихъ будетъ нормальнаго строенія и число углеродныхъ атомовъ, по возможности, близкое. Чтобы не



затемнять сравненій различіемъ абсолютныхъ величинъ константъ, мы ихъ приведемъ къ константѣ этерификаціи метиловаго алкоголя 0,1118 (наибольшей между всеми алкоголями), которую приравняемъ 100. Полученныя такимъ приемомъ величины даны въ слѣдующихъ таблицахъ:

Первичные алкоголи.		Вторичные алкоголи.	
$C_3H_7-CH_2.OH$	41,6	$C_2H_5-CH.OH$	11,0
$C_4H_9-CH_2.OH$	38,4	$\begin{array}{c}   \\ CH_3 \\ C_3H_7-CH.OH \end{array}$	8,7
$C_5H_{11}-CH_2.OH$	36,8	$\begin{array}{c}   \\ CH_3 \\ C_6H_{13}-CH.OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	8,2
$C_6H_{13}-CH_2.OH$	35,1		
$C_7H_{15}-CH_2.OH$	33,7		

Полиметиленовые алкоголи.

Циклопентаноль $C_5H_9.OH$ . .	16,9
Циклогексаноль $C_6H_{11}.OH$ . .	12,3
Циклогептаноль $C_7H_{13}.OH$ . .	10,8

Мы видимъ, что какъ въ предѣльныхъ алкоголяхъ, такъ и въ полиметиленовыхъ, увеличеніе открытой или замкнутой цѣпи на звено— $CH_2$ —производитъ, и въ томъ и въ другомъ случаѣ, уменьшеніе константы на величины примѣрно одинаковаго порядка.

Этотъ выводъ намъ представляется достаточно важнымъ и требуетъ возможно лучшаго обоснованія. Для этого мы воспользуемся метилированными производными полиметиленовыхъ алкоголей, по число гомологовъ, которые можно сравнить, уменьшается въ этомъ случаѣ условіемъ, чтобы метильныя боковыя цѣпи занимали въ сравниваемыхъ соединеніяхъ одинаковыя относительныя положенія въ кольцѣ. Константы и этихъ метилированныхъ производныхъ приведены по константѣ метиловаго алкоголя:

Метил(2)циклопентаноль(1) .	11,2
Метил(2)циклогексаноль(1) .	6,6
Метил(3)циклопентаноль(1) .	14,8
Метил(3)циклогексаноль(1) .	12,4

Эти константы воспроизводятъ тѣже отношенія, какъ и константы самихъ полиметиленовыхъ алкоголей.

Общій выводъ изъ данныхъ этой главы будетъ слѣдующій: константы скорости, при увеличеніи числа звеньевъ цѣпи, уменьшаются на величины одинаковаго порядка какъ въ замкнутой цѣпи полиметиленовыхъ колець, такъ и въ открытой цѣпи нормальнаго строенія.

## IV.

Алкогольная функція вторичныхъ полиметиленовыхъ алкоголей.

Эти алкоголи являются типическими представителями этого класса соединений. Мы не будемъ касаться, для подтвержденія этого положенія, ихъ химическихъ превращеній, но, исключительно по константамъ скоростей, сдѣлаемъ этотъ выводъ.

Прежде чѣмъ приступить къ разсмотрѣнію константъ для отдѣльныхъ рядовъ полиметиленовыхъ вторичныхъ алкоголей, сдѣлаемъ сравненіе ихъ константъ между собою. Рядъ циклопентанола представляетъ наивышшія константы: въ ряду циклогексанола онѣ значительно менѣе и еще менѣе въ ряду циклогептанола. По этой причинѣ, при сравненіи константъ скорости соединенийъ съ другими цѣпиями, необходимо производить сравненія съ соединениями, заключающими одинаковое число углеродныхъ атомовъ въ цѣпи. А теперь разсмотримъ подробнѣе константы въ рядахъ полиметиленовыхъ алкоголей. Быть можетъ излишне повторять, что правильное теченіе этерификаціи этихъ алкоголей, въ условіяхъ опытовъ, было установлено въ I главѣ.

Константа этерификаціи циклопентанола 0,0189 является наибольшею, не только между полиметиленовыми вторичными алкоголями, но также вообще между всѣми, до сихъ поръ изслѣдованными, вторичными алкоголями. Это противорѣчитъ правилу, которое до сихъ поръ подтверждалось наблюденіемъ, что наивышшія константы, въ настоящемъ случаѣ для вторичныхъ алкоголей, наблюдаются у предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей нормального строенія, и среди этого ряда у перваго члена, имѣющаго простѣйшую цѣпь, а именно у диметилкарбинола. Константа диметилкарбинола однако всего лишь 0,0148, т. е. на 25% менѣе константы циклопентанола. Метил(3) циклопентанолъ(1) имѣетъ константу 0,0166, которая также выше константы изопропилового алкоголя. Различія дѣлаются еще большими, если мы сравнимъ, что, какъ выше указано, болѣе раціонально, константы алкоголей производныхъ циклопентанола, съ предѣльными вторичными алкоголями съ пятью атомами углерода въ частицѣ. Между такими алкоголями наивысшая константа этерификаціи отвѣчаетъ пропилметилкарбинолу, но эта константа лишь 0,0098, т. е. она на половину менѣе константы циклопентанола.

Даже для производныхъ ряда гексаметиленовъ, несмотря на то, что константы, въ этомъ случаѣ, значительно менѣе, чѣмъ въ ряду

пентаметилена, тѣмъ не менѣе, онѣ выше предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей съ шестью атомами углерода. Для нѣкоторыхъ производныхъ циклогексанола, константы даже выше или близки къ константѣ диметилкарбинола: такъ напр., метил(4)циклогексанолю(1) имѣетъ константу 0,0152; цисъ и трансъ диметил(3,5)циклогексанола = 0,0143; метил(3)циклогексанолю(1) = 0,0139; наконецъ самъ циклогексанолю(1) имѣетъ = 0,0138. Фактъ увеличенія константы съ увеличеніемъ частичнаго вѣса, что также противорѣчитъ общеизвѣстнымъ даннымъ, будетъ специально рассмотрѣнъ въ VII главѣ.

Для ряда циклогептанола(1), единственнаго изслѣдованнаго вторичнаго алкоголя этого ряда, мы можемъ ограничиться замѣчаніемъ, что и его константа этерификаціи 0,0121 выше константъ предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей съ семью атомами углерода въ частицѣ.

Такимъ образомъ, можно считать доказаннымъ, что среди полиметиленовыхъ вторичныхъ алкоголей встрѣчаются наивышшія константы этерификаціи между всѣми извѣстными подобными алкоголями. Будутъ между ними и такіе вторичные алкоголи, которые имѣютъ меньшія константы этерификаціи, но это будетъ обусловлено неблагоприятнымъ вліяніемъ помѣщенія боковой цѣпи при углеродныхъ атомахъ полиметиленоваго кольца, какъ это будетъ доказано въ слѣдующихъ главахъ.

Считая важнымъ установить фактъ максимума константъ для полиметиленовыхъ соединений, мы воспользуемся константами и другихъ реакцій, опредѣленныхъ только для гексаметиленовыхъ соединений. Константа образованія этилциклогексильнаго эфира = 0,0140 выше соотвѣтствующей константы предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей съ шестью углеродными атомами въ цѣпи. Особенно выдается высокая константа соединенія циклогексильнаго съ бромистымъ аллиломъ = 0,01869. Эта константа, подобно константѣ этерификаціи циклопентанола, является наивысшею между всѣми, нынѣ извѣстными, константами алкилированія аминовъ предѣльныхъ вторичныхъ алкоголей. Эти послѣднія константы колеблются около величины 0,01200, т. е. онѣ процентовъ на тридцать ниже константы кольчататаго амина.

Разсмотрѣніе константъ всѣхъ измѣренныхъ реакцій указываетъ, что максимумъ скорости находится при соединеніяхъ кольчататаго строенія, а это обстоятельство заставляетъ насъ пересмотрѣть тѣ правильности строенія, которыя, согласно прежнимъ даннымъ, опредѣляли наступленіе максимума скорости. Мы это сдѣлаемъ примѣнительно, главнымъ образомъ, къ константамъ этерификаціи, какъ



представляющимъ большій опытный матеріалъ. Полученные изъ нихъ выводы, какъ это неоднократно подтверждалось, могутъ быть перенесены и на константы другихъ химическихъ превращеній.

Величина константы этерификаціи опредѣлялась:

1) составомъ алкогольного звена цѣпи, причемъ звено первичнаго состава  $\text{CH}_2\text{—OH}$  обуславливало, при прочихъ равныхъ условияхъ, наибольшія константы сравнительно съ алкогольными звеньями вторичнаго состава  $\text{CH—OH}$  или третичнаго  $\text{C—OH}$ ;

2) строеніемъ открытой цѣпи, причемъ соединеніе углеродныхъ атомовъ простою связью и, такъ называемое, нормальное строеніе цѣпи, какъ не заключающее боковыхъ цѣпей, понижающихъ константы, обуславливало наступленіе максимума;

3) такъ какъ образованіе всякой цѣпи сопровождается затратой энергии, то максимумъ наступаетъ у низшаго члена ряда съ цѣпью простѣйшаго состава;

4) теперь послѣ изслѣдованія полиметиленовыхъ соединений, къ которымъ тремъ условіямъ, которыя сохраняютъ силу, необходимо приписать условіе, что при прочихъ равныхъ условіяхъ, т. е. состава алкогольного звена, связи между углеродными атомами и числа атомовъ въ цѣпи — максимумъ скорости обуславливается кольчатымъ строеніемъ углеродной цѣпи;

5) имѣя въ виду огромныя величины константъ алкилированія членовъ ряда пиперидина, мы заключаемъ, что вышеприведенныя условія наступленія максимума скорости не представляются специфическими для полиметиленовыхъ колецъ, даже вообще для алициклическихъ системъ, но имѣютъ еще болѣе общее приложеніе, а именно распространяются и на гетероциклическія системы.

## V.

### Третичные полиметиленовые алкоголи.

Величина константы химическаго превращенія производныхъ полиметиленовыхъ колецъ находится въ большой зависимости отъ боковыхъ цѣпей. Число послѣднихъ, ихъ положеніе, измѣняютъ константы скорости, какъ въ сторону ихъ уменьшенія, такъ и въ сторону ихъ увеличенія. Мы разберемся въ этихъ противоположныхъ вліяніяхъ при систематическомъ изученіи вліянія помѣщенія боковыхъ цѣпей, послѣдовательно соединенныхъ съ углеродными атомами полиметиленоваго кольца. Мы начнемъ съ разбора того случая, когда боковая цѣпь примыкаетъ къ первому углеродному

атому  $C_1$  кольца, т. е. къ тому, который соединенъ съ алкоголь-нымъ гидроксилью. Мы и будемъ обозначать ее—боковой цѣпью  $C_1$ . Другія боковыя цѣпи получаютъ послѣдовательно обозначеніе  $C_2$ ,  $C_3$  и т. д. по нумераціи углеродныхъ атомовъ кольца.

Третичные полиметиленовые спирты происходятъ изъ вторичныхъ, когда къ углеродному атому  $C_1$  примкнетъ боковая углеродная цѣпь. Наилучше изученъ для этихъ спиртовъ процессъ образованія сложныхъ эфировъ, а потому на константахъ этерификаціи мы ближе и остановимся.

Этерификація третичныхъ полиметиленовыхъ спиртовъ, въ условіяхъ нашихъ опытовъ, происходитъ правильно. Подчеркиваю это слово въ виду того, что предѣльные третичные спирты этерификуются неправильно. Съ этимъ предвзятымъ мнѣніемъ я приступилъ къ изслѣдованію полиметиленовыхъ третичныхъ спиртовъ, но первый же изслѣдованный спиртъ, метил(1)циклогексанолъ(1), далъ слѣдующіе результаты, которые привожу подробно:

$t$	$x$	$k$
60'	2,13	0,00036
121'	4,56	0,00041
180'	6,98	0,00041
240'	9,40	0,00043
Среднее		0,00040

При видѣ правильности хода этерификаціи, съ метил(1)циклогептанолю(1), для большей убѣдительности, сдѣланъ былъ особенно-продолжительный опытъ, продолжавшійся десять часовъ. Вотъ результаты этого опыта:

$t$	$x$	$k$
90'	3,54	0,00040
180'	5,62	0,00033
360'	10,34	0,00032
600'	15,94	0,00031
Среднее		0,00034

Какъ видно, этерификація происходитъ весьма правильно. Тоже было найдено и для третьяго изслѣдованнаго третичнаго спирта, диметил(1,3)циклогексанола(1).

По правильности хода этерификаціи, третичные полиметиленовые спирты становятся рядомъ съ третичными спиртами, производными бензольнаго кольца, фенолами, и этимъ отличаются отъ

предѣльных третичныхъ алкоголей, уксусные эфиры которыхъ распадаются при этерификаціи на углеводороды и уксусную кислоту, при чемъ, по мѣрѣ увеличенія количества уксусной кислоты, разложеніе усиливается и константы этерификаціи уже послѣ немногихъ минутъ нагрѣванія начинаютъ быстро падать. Но если правильное теченіе этерификаціи приближаетъ третичные полиметиленовые спирты къ феноламъ, то существенное отъ нихъ отличіе представляетъ ничтожная величина константъ этерификаціи, тогда какъ для феноловъ эти константы очень велики. Вотъ полученныя константы этерификаціи для полиметиленовыхъ спиртовъ:

	<i>k</i>
Метил(1)циклогексанолю(1) . . . . .	0,0004
Диметил(1,3) циклогексанолю(1) . . . . .	0,0003
Метил(1)циклогептанолю(1) . . . . .	0,0003

Для фенола константа = 0,0242. По малымъ константамъ, полиметиленовые третичные спирты сближаются съ предѣльными третичными спиртами.

Аналогія увеличивается и тѣмъ обстоятельствомъ, что подобно предѣльнымъ спиртамъ, метил(1)циклогексанолю(1), при попыткѣ опредѣлить константу образованія простого эфира, дѣйствіемъ сульфобензолуоэтильного эфира при 100°, разложился съ образованіемъ углеводорода.

Продолжая установленіе признаковъ третичныхъ полиметиленовыхъ спиртовъ, мы коснемся ихъ аминовъ. У меня былъ лишь одинъ аминъ, а именно триметил(1,2,4)циклогексиламинъ(1). Константа соединенія его съ бромистымъ аллиломъ = 206, вполне отвѣчаетъ константамъ аминовъ предѣльныхъ третичныхъ спиртовъ (третичнобутиламинъ = 314; третичноамиламинъ 270).

И такъ, помѣщеніе боковой цѣпи при  $C_1$  полиметиленоваго кольца производитъ рѣзкое пониженіе константы скорости реакціи. Какъ будетъ видно далѣе, при этомъ положеніи боковой цѣпи происходитъ наибольшее уменьшеніе скорости.

То же явленіе уменьшенія скорости наблюдается и въ открытой углеродной цѣпи, если боковая цѣпь примыкаетъ къ  $C_1$ , т. е. къ тому углеродному атому, который несетъ и водный остатокъ. По общеизвѣстности этого положенія достаточно для доказательства привести только два слѣдующіе примѣра: константы этерификаціи этильного, изопропильного и третичнобутильного спиртовъ и съ



другой стороны константы соединенія съ бромистымъ аллиломъ этиламина, изопропиламина и третичнобутиламина:

	$k$		$k$
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2.\text{OH}$	542	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2.\text{NH}_2$	3807
$\text{CH}_3 - \text{CH}.\text{OH}$	148	$\text{CH}_3 - \text{CH}.\text{NH}_2$	1257
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C}.\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C}.\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	314

## VI.

## Орто- и диортоположеніе боковыхъ цѣпей.

Разсмотрѣвъ вліяніе помѣщенія боковой цѣпи при  $\text{C}_1$  полиметиленоваго кольца, мы переходимъ къ разсмотрѣнію этого вліянія, когда цѣпь находится при  $\text{C}_2$  или по другую сторону  $\text{C}_1$ , т. е.  $\text{C}_5$  пентаметиленаго,  $\text{C}_6$  гексаметиленнаго и  $\text{C}_7$  гептаметиленнаго колець. По аналогіи съ ароматическими соединеніями, первый случай положенія боковой цѣпи названъ ортоположеніемъ: двѣ цѣпи, занимающія положеніе при  $\text{C}_2$  и одномъ изъ вышеуказанныхъ углеродныхъ атомовъ полиметиленовыхъ колець, находятся по отношенію къ  $\text{C}_1$  въ диортоположеніи.

Обращаясь къ константамъ скорости полиметиленовыхъ соединеній, мы видимъ, что въ орто-, а особенно въ диортоположеніи, боковыя цѣпи рѣзко понижаютъ константы этерификаціи и алкилированія. Изъ послѣдующаго будетъ видно, почему при этомъ слѣдуетъ оговорить, что правило относится къ углеводородной боковой цѣпи и къ тѣмъ реакціямъ, которыя при изложеніи правила указаны.

Въ ряду пентаметилена, слѣдующіе алкоholes прекрасно иллюстрируютъ высказанное правило:

К. этер.

Циклопентаноль(1) . . . . .	189
Метил(2)циклопентаноль(1) . . . . .	126 (ортоположеніе).
Диметил(2,5)циклопентаноль(1) . . . . .	85 (диортоположеніе).

Не только введеніе боковой цѣпи въ пентаметиленовое кольцо понижаетъ скорость, но даже и въ томъ случаѣ, если боковая цѣпь

находится при  $C_4$  (четвертомъ атомѣ кольца), введеніе метильной группы въ ортоположеніе понижаетъ константу этерификаціи:

К. этер.

Метил(1)циклопентанолъ(1) . . . . .	166
Диметил(2,4)циклопентанолъ(4) . . . . .	131 (ортоположеніе).

Алкоголи ряда гексаметиленовъ даютъ такія же отношенія, какъ предшествующаго ряда:

К. этер.

Циклогексанолъ(1) . . . . .	138
Метил(2)циклогексанолъ(1) . . . . .	74 (ортоположеніе).

Для сужденія о величинѣ пониженія константы, напомнимъ, что когда боковая цѣпь находилась при  $C_1$ , величина константы третичнаго метил(1)циклогексанола(1) была всего 4. Въ ряду гексаметиленовъ, для метилциклогексаноловъ, заключающихъ метильную группу не въ ортоположеніи, введеніе второй боковой цѣпи въ это положеніе сильно понижаетъ константу. Характерна константа этерификаціи ментола, показывающая, какое сильное понижающее вліяніе оказываетъ изопропильная группа въ ментолѣ, если она находится въ ортоположеніи:

К. этер.

Метил(3)циклогексанолъ(1) . . . . .	139
Метил(5)изопропил(2)циклогексанолъ(1) . . . . .	52

Для объясненія нумераціи метильныхъ группъ напомнимъ, что въ гексаметиленовомъ кольцѣ  $C_3 = C_5$ . Тоже показываетъ сравненіе константъ алкилированія циклогексилamina и *l*-ментилamina:

К. алкил.

Циклогексиламинъ(1) . . . . .	1869
Метил(5)изопропил(2)циклогексиламинъ(1) . . . . .	370

Мы можемъ считать доказаннымъ выводъ, что въ полиметиленовыхъ соединеніяхъ боковыя цѣпи въ орто-, и особенно въ диортоположеніи, значительно уменьшаютъ константы скорости реакцій.

Такое вліяніе диортоположенія боковыхъ цѣпей на пониженіе скорости реакціи не является исключительнымъ признакомъ замкнутыхъ полиметиленовыхъ цѣпей. Тоже пониженіе установлено Викторомъ Мейеромъ для боковыхъ цѣпей при углеродныхъ атомахъ энзольнаго ядра, причемъ пониженіе можетъ достигнуть полного

минимума, т. е. отсутствія реакціи. Такое-же пониженіе отъ ортоположенія цѣпи было мною многократно наблюдаемо для производныхъ бензола. Ограничиваюсь приведеніемъ этерификаціонныхъ константъ фенола и ортокрезола, равно какъ метакрезола и тимола. Последняя пара вполне отвѣчаетъ и воспроизводитъ приведенныя выше соотношенія метил(3)циклогексанола(1) и ментола;

	К. этер.		К. этер.
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ 1	242	$\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ 3 1	277
$\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ 2 1	72	$\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_7.\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH}$ 3 6 1	51

Обычно, правило о вліяніи диортоположенія считается присутствующимъ только соединеніямъ, заключающимъ бензольное кольцо. Выше мы показали, что оно имѣетъ приложеніе и къ полиметиленовымъ кольцамъ, а теперь покажемъ, что значеніе этого правила гораздо болѣе общее; мы встрѣчаемъ его во всякаго рода углеродныхъ цѣпяхъ. Приведемъ лишь два примѣра (примѣровъ можно было бы привести и болѣе) такого вліянія. Въ углеродныхъ цѣпяхъ, открытых, предѣльнаго состава, оно оказывается какъ при константахъ этерификаціи, такъ и при константахъ алкилированія:

	К. алкил.
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2.\text{NH}_2$ 3 2 1	3783
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2.\text{NH}_2$   $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	2759 (ортоположеніе).
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2.\text{NH}_2$   $\text{CH}_3$	791 (диортоположеніе).

Кромѣ этихъ аминовъ: нормальнаго пропиламина, изобутиламина и пентиламина съ третичнымъ бутиломъ, приведемъ константы этерификаціи хотя бы пропилового и изобутилового спиртовъ: въ последнемъ спиртѣ боковая цѣпь находится въ ортоположеніи по отношенію къ OH:

	К. этер.
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2.\text{OH}$ 3 1	480
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2.\text{OH}$   $\text{CH}_3$	401 (ортоположеніе).

Ортоположеніе боковой цѣпи оказываетъ тоже понижающее вліяніе и въ гетероатомныхъ цѣпяхъ. Въ цѣпяхъ, заключающихъ



зотъ какъ гетероатомъ, мы видимъ эти отношенія на константахъ алкилированія аминовъ, какъ съ открытыми цѣпями (примѣръ вторичные амины), такъ и съ замкнутыми цѣпями (ряды пиперидина и пиридина):

К. алкил.

$\text{CH}_3-\underset{2}{\text{CH}_2}-\underset{1}{\text{CH}_2}-\text{NH}-\underset{1}{\text{CH}_2}-\underset{2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	2910
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	718 (ортоположеніе)
Пиперидинъ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ . . . . .	20575
Метил (2) пиперидинъ или $\alpha$ пинеколинъ $\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}$ . . . . .	6826 (ортоположеніе)
Изопропил (2) пиперидинъ или $d$ -конинъ. $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}$ . . . . .	2684 (ортоположеніе)

Изопропильная группа въ конинѣ, находясь въ ортоположеніи, сказалась громаднымъ пониженіемъ скорости алкилированія:

К. алкил.

Пиридинъ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . . . . .	276
Метил (2) пиридинъ или $\alpha$ пиколинъ. $\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ . . . . .	55 (ортоположеніе)

Общій выводъ: боковыя цѣпи въ орто- и диортоположеніи оказываютъ болѣе или менѣе сильное пониженіе константъ скорости во всякаго рода цѣпяхъ, открытыхъ и замкнутыхъ, углеродныхъ и гетероатомныхъ.

Мы должны, впрочемъ, сдѣлать важную оговорку, что приложеніи этого правила нужно имѣть въ виду происходящую реакцію, равно какъ химическую природу боковыхъ цѣпей. Вышеуказанныя правила всѣ выведены для того случая, когда боковая цѣпь представляетъ открытую углеводородную цѣпь, а химическія реакціи представляютъ образованіе сложныхъ и простыхъ эфировъ или алкилированіе аминовъ. При другихъ условіяхъ, т. е. природы боковой цѣпи и происходящей химической реакціи, могутъ встрѣтятся случаи полнаго противорѣчія съ выведеннымъ правиломъ. Такъ напр. Н. Н. Нагорновъ, изслѣдуя дѣйствіе дипропиламина на нитробромбензола, нашелъ, что замѣщеніе брома остаткомъ амина и образованіе бромистоводородной соли нитроалкиланилина наилучше происходитъ съ бромортонитробензоломъ  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2)$ . Такимъ

образомъ, правило о вліянні орто- и диортоположенія боковой цѣпи представляетъ комбинированное вліяніе: положенія боковой цѣпи, химической природы ея и протекающей химической реакціи и только наличностью всѣхъ этихъ условій обезпечивается химическій эффектъ, указываемый этимъ правиломъ.

Въ виду того, что вліяніе ортоположенія боковой цѣпи на уменьшеніе скорости наблюдалось при всякаго рода цѣпяхъ, оно, понятно, не можетъ имѣть какого-либо специфическаго значенія при разсмотрѣніи образованія полиметиленовыхъ замкнутыхъ цѣпей.

## VII.

Нахожденіе боковыхъ цѣпей при  $C_3$  и  $C_4$  полиметиленоваго кольца.

Разсмотримъ фактъ относительнаго вліянія боковыхъ цѣпей въ этомъ положеніи для производныхъ полиметиленовыхъ колець.

Для изслѣдованія вліянія на константы этерификаціи алкогелей гексаметиленнаго ряда были измѣрены таковыя для слѣдующихъ алкогелей, заключающихъ одну боковую цѣпь. Въ таблицу введена и константа этерификаціи циклогексанола, которая и служитъ отправной точкой для сравненій:

	К. этер.
Циклогексанолю (1) . . . . .	138
Метил (3) циклогексанолю (1) . .	139
Метил (4) циклогексанолю (1) . .	152

Эти данныя ясно показываютъ, что по мѣрѣ удаленія отъ  $C_1$  помѣщенія боковой метильной группы въ звеньяхъ кольца, константы всѣ дѣлаются больше, такъ что константа метил (4) циклогексанола (1) даже слѣдалась болѣе константы циклогексанола, перваго члена ряда. Отмѣтимъ этотъ фактъ, на его разсмотрѣніе будетъ обращено, главнымъ образомъ, вниманіе читателей этого параграфа.

Вліяніе комбинированнаго дѣйствія двухъ метильныхъ группъ видно на константахъ диметил (3,5) циклогексанолю (1). Говоримъ, комбинированное вліяніе, такъ какъ положеніе  $C_3$  въ гексаметиленномъ кольцѣ равноцѣнно съ  $C_5$ .

	К. этер.
Цисъ диметил (3,5) циклогексанолю (1) . . . . .	142
Трансъ диметил (3,5) циклогексанолю (1) . . . . .	143

Комбинированное вліяніе боковыхъ цѣпей обусловливаетъ константу 143, которая опять таки выше константы циклогексанола.

Послѣдніе два алкоголя, какъ показываютъ ихъ названія, представляютъ геометрическіе изомеры. Цисъ или трансъ положеніе боковыхъ цѣпей оказывается одинаковымъ по вліянію и обусловливаетъ одинаковость константъ этерификаціи. По эффекту геометрическая изомерія цисъ, трансъ является одинаковою съ оптической изомеріею: для антиподовъ *d*- и *l*-борнеоловъ К. Пановымъ были получены также одинаковыя константы этерификаціи.

Въ ряду пентаметилена я изслѣдовалъ только одинъ алкоголь съ изучаемымъ положеніемъ боковой цѣпи, а именно метил-(3)циклопентаноль (1). Константа этерификаціи этого алкоголя весьма высока, а именно 166, но не достигаетъ константы этерификаціи циклопентанола. Чтобы рѣшить вопросъ о томъ, можетъ-ли быть увеличеніе константы и въ этомъ ряду, можно было бы испытать комбинированное дѣйствіе цѣпей при  $C_3$  и  $C_4$ , но въ моемъ распоряженіи не было диметил (3,4)циклопентанола.

Такимъ образомъ, для гексаметиленнаго кольца мы считаемъ, что боковая метильная группа въ положеніи  $C_3$ ,  $C_4$  производитъ повышеніе константъ этерификаціи. Посмотримъ, встрѣчались-ли мы съ подобнымъ явленіемъ при изученіи другихъ цѣпей.

Въ открытыхъ цѣпяхъ, боковая цѣпь при  $C_3$  всегда производитъ пониженіе константы. Ни одного случая увеличенія константы, до сихъ поръ, замѣчено не было, такъ чтобы это увеличеніе было настолько велико, что константа метилированного производнаго была бы выше константы перваго члена ряда, нормальнаго строенія. Иначе говоря, въ открытой цѣпи и при  $C_3$  продолжается понижающее вліяніе боковой цѣпи, причемъ декрементъ константы, по мѣрѣ удаленія боковой цѣпи отъ звена, въ которомъ происходитъ реакція, все дѣлается меньшимъ. Чтобы подтвердить это на примѣрахъ, приводимъ константы этерификаціи бутиловаго и изоамиловаго алкоголя, равно какъ константы алкилированія нормальнаго бутиламина и изоамиламина:

К. этер.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2.OH$	465
$CH_3-CH-CH_2-CH_2.OH$	435
 $CH_3$	

К. алкилир.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2.NH_2$	3088
$CH_3-CH-CH_2-CH_2.NH_2$	2980
 $CH_3$	



Совершенно обратно указанному для открытыхъ цѣпей, въ замкнутыхъ цѣпяхъ это явленіе увеличенія константы мы наблюдали во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ. Укажемъ главнѣйшіе.

Начнемъ съ ароматическихъ соединенийъ. Распределение скорости въ бензольномъ кольцѣ составило предметъ нѣсколькихъ моихъ статей. Изъ данныхъ, въ этихъ статьяхъ приведенныхъ, мы воспользуемся тѣми, въ которыхъ, при помѣщеніи боковыхъ цѣпей при  $C_3$ ,  $C_4$  (за  $C_1$  считаемъ углеродный атомъ, соединенный съ OH или  $NH_2$ ) наблюдали увеличеніе константы скорости. Приводимъ константы этирификаціи фенола и метакрезола и константы алкилированія анилина, метатолуидина и несимм. ортоксидина.

	К. этер.
Феноль, $C_6H_5.OH$ . . . . .	242
Метакрезоль $CH_3.C_6H_4.OH$ . . . . .	277
	К. алкил.
Анилинъ, $C_6H_5.NH_2$ . . . . .	68
Метатолуидинъ $CH_3.C_6H_4.NH_2$ . . . . .	445
Несимм. ортоксидинъ $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ . . . . .	707

Во всѣхъ случаяхъ наблюдаемъ возростанія константъ и для метилированныхъ соединенийъ эти константы во всѣхъ случаяхъ выше константы перваго члена ряда. Примѣръ нес. ортоксидина показываетъ, что наростаніе константы можетъ достигнуть болѣе, чѣмъ десятикратнаго увеличенія константы перваго члена ряда.

Другихъ алициклическихъ системъ съ необходимымъ положеніемъ боковой цѣпи мнѣ не удалось изслѣдовать. Переходя къ гетероциклическимъ системамъ, я встрѣтилъ это же явленіе во всѣхъ изученныхъ кольцахъ съ азотомъ, какъ гетероатомомъ кольца. Приводимъ для примѣра константы алкилированія соединенийъ рядовъ пиридина, пиперидина, тетрагидрохинолина и константы соединенія съ бромистымъ метиломъ для ряда хинолина.

	К. алкил.		К. алкил.
Пиперидинъ $C_5H_{10}.NH$ . . . . .	20575	Тетрагидрохинолинъ $C_9H_{11}N$ . . . . .	300
Метил (3) пиперидинъ $CH_3.C_5H_9.NH$ . . . . .		Гидрометатолухинолинъ $(CH_3)_3C_9H_{10}N$ . . . . .	349
( $\beta$ -пипекولينъ) . . . . .	28109	Гидропаратолухинолинъ $(CH_3)_4C_9H_{10}N$ . . . . .	610
Пиридинъ $C_5H_5N$ . . . . .	276	Хинолинъ $C_9H_7N$ . . . . .	96
Метил (3) пиридинъ $CH_3.C_5H_4N$ . . . . .		$\gamma$ -метилхинолинъ $(CH_3)_4C_9H_6N$ . . . . .	159
( $\beta$ -пиколинъ, . . . . .	445		

Несмотря на значительное различіе въ свойствахъ приведенныхъ соединений и реакціяхъ, несмотря на громадное различіе въ величинѣ константъ, вращающихся между 100 и 28,000 единицъ, во всѣхъ случаяхъ мы, подобно ранѣе приведеннымъ примѣрамъ, видимъ повышение константъ при нахожденіи боковой цѣпи при  $C_3$  и  $C_4$ .

Общій выводъ, къ которому приходимъ, выразится въ слѣдующемъ положеніи: во всякихъ кольчатыхъ системахъ, алициклическихъ и гетероциклическихъ, если боковыя метильныя группы помѣщаются при  $C_3$  и  $C_4$  кольца, происходитъ увеличеніе константы скорости измѣряемой реакціи.

Увеличеніе константъ скорости при введеніи боковой цѣпи, это важный признакъ кольчатыхъ цѣпей, отличающій ихъ отъ цѣпей открытыхъ и бросающій новый свѣтъ на условія ихъ образованія. Въ первой главѣ мы объяснили приращеніе скорости при образованіи кольчатой системы изъ открытой цѣпи меньшей затратой скорости при образованіи кольчатой цѣпи изъ одноуглеродныхъ соединений. Очевидно при образованіи кольчатыхъ соединений съ метильной группой при  $C_3$  и  $C_4$  имѣютъ мѣсто явленія, въ силу которыхъ затрата скорости при образованіи кольца дѣлается менѣе, чѣмъ во всѣхъ другихъ случаяхъ. Какія это явленія—сказать трудно, да и вслѣдствіи неполноты данныхъ—особенно желательно испытать, будетъ ли ускореніе имѣть мѣсто при всякой длинѣ, въ смыслѣ числа звеньевъ, боковой цѣпи—рѣшеніе этого вопроса еще не возможно.

Опыты, сообщенные въ трехъ послѣднихъ главахъ, значительно подвинули разсмотрѣніе случаевъ возможнаго вліянія боковыхъ цѣпей на величины константъ измѣряемыхъ реакцій въ полиметиленовыхъ кольцахъ. Въ этихъ кольцахъ, имѣя въ виду однозамѣщенные производныя, т. е. когда одно изъ звеньевъ чрезъ замѣшеніе сдѣлалось неоднороднымъ съ другими, въ кольцахъ съ нечетнымъ числомъ звеньевъ остаются все парныя звенья, т. е. пары углеродныхъ атомовъ, однородныхъ по замѣщенію. Въ пентаметиленомъ кольцѣ, въ этомъ случаѣ,  $C_2=C_5$ ,  $C_3=C_4$ ; въ кольцѣ гептаметилена  $C_2=C_7$ ,  $C_3=C_6$ ,  $C_4=C_5$ . Въ четноатомномъ гексаметиленомъ кольцѣ  $C_2=C_6$ ,  $C_3=C_5$ , а  $C_4$  не имѣетъ парнаго атома. Такимъ образомъ, всѣ главные случаи вліянія боковыхъ цѣпей при однозамѣщеніи въ полиметиленовыхъ кольцахъ подвергнуты были изслѣдованію.

## VIII.

Вліяніе гексаметиленнаго кольца на константѣ этерификаціи алкоголей съ открытыми цѣпами.

Въ предшествующихъ главахъ рассмотрѣны вторичные и третичные полиметиленовые алкоголи, заключающіе водный остатокъ, соединенный съ углероднымъ атомомъ кольца. Переходимъ теперь къ рассмотрѣнію такихъ полиметиленовыхъ алкоголей, въ которыхъ водный остатокъ помѣщается въ открытой цѣпи, соединенной съ полиметиленовымъ кольцомъ.

Если открытая цѣпь такого алкоголя имѣетъ предѣльный составъ, могутъ образоваться всѣ формы алкоголей: первичныя, вторичныя и третичныя, смотря по составу звена, въ который вводится водный остатокъ.

Изъ такихъ полиметиленовыхъ алкоголей у меня было лишь два для изслѣдованія: первичный циклогексилкарбиноль  $C_6H_{11}-CH_2.OH$  и вторичный метилциклогексилкарбиноль  $C_6H_{11}-CH.OH-CH_3$ . Константы этерификаціи ихъ получились слѣдующія:

	К. этер.
Циклогексилкарбиноль . . . . .	250
Метилциклогексилкарбиноль . . . . .	71

Полученныя константы показываютъ въ томъ смыслѣ обычныя отношенія, что константа первичнаго алкоголя значительно выше константы вторичнаго алкоголя. Приведенныя абсолютныя величины константъ показываютъ вліяніе полиметиленоваго кольца и должны быть рассмотрѣны подробно.

Константа первичнаго циклогексилкарбинола=250. Чтобы вывести вліяніе полиметиленоваго кольца, мы сравнимъ ее съ константами нормальнаго гептиловаго алкоголя, заключающаго открытую цѣпь  $C_6H_{13}$  и бензиловаго алкоголя, производнаго бензольнаго кольца:

	К. этер.
Н. гептиловый с. $C_6H_{13}-CH_2.OH$ . . . . .	393
Бензиловый с. $C_6H_5-CH_2.OH$ . . . . .	280
Циклогексилкарбиноль $C_6H_{11}-CH_2.OH$ . . . . .	250

Оказывается, что константа циклогексилкарбинола не только ниже константы нормальнаго гептиловаго алкоголя, но даже ниже константы бензиловаго алкоголя: вліяніе гексаметиленнаго кольца на константы болѣе неблагоприятно, чѣмъ вліяніе бензольнаго кольца.



При сравненіи вліянія гексаметиленнаго кольца съ вліянiемъ кратныхъ связей, за отсутствіемъ данныхъ для такихъ алкоголей съ семью углеродными атомами, приходится ограничиться сравненіями съ константою аллиловаго алкоголя=287 и пропаргиловаго алкоголя=200.

Вторичный метилциклогексилкарбиноль  $C_6H_{11}-CH.OH-CH_3$  съ его константой=71 даетъ поводъ высказать замѣчанія, сходныя съ предшествующими. Константа предѣльнаго метилгексилкарбинола  $C_6H_{13}-CH.OH-CH_3=91$ . Даже по сравненію съ полиметиленовыми вторичными алкоголями съ воднымъ остаткомъ, соединеннымъ съ углеродомъ кольца, константа метилциклогексилкарбинола является весьма малою: ее можно сравнить только съ константой ортометилциклогексанола=74, наименьшей между всеми константами вторичныхъ полиметиленовыхъ алкоголей.

Сообщенныя данныя устанавливають положеніе гексаметиленоваго кольца въ шкалѣ, изображающей вліянiе различныхъ видовъ цѣпей на константы этерификаціи.

## IX.

Гексаметиленъ какъ среда для химическихъ реакцій.

Для полноты картины свойствъ полиметиленовыхъ соединений, я счелъ не безполезнымъ сдѣлать изслѣдованіе гексаметилена какъ среды для химической реакціи. Хотя органическія соединенія не электролиты, но, какъ показывали мои опыты, такъ называемые индифферентные растворители, не принимающіе непосредственнаго участія въ реакціи, тѣмъ не менѣе весьма разнообразно измѣняютъ скорость реакціи, протекающей въ ихъ средѣ. Правда, углеводороды представляютъ самую неблагоприятную среду для избранной мною реакціи, тѣмъ не менѣе различіе между предѣльнымъ углеводородомъ гексаномъ и бензоломъ хорошо констатируется опытомъ и требовалось опредѣлить, съ которымъ изъ этихъ углеводородовъ будетъ аналогиченъ гексаметиленъ.

Гексаметиленъ для этихъ опытовъ былъ мнѣ любезно предоставленъ С. П. Гвоздовымъ и былъ полученъ въ значительномъ количествѣ гидрированиемъ бензола по способу Сабатье и Сандерана. Углеводородъ плавился при  $+6^{\circ},4$  и кипѣлъ при  $81^{\circ}$ .

Какъ и въ прежнихъ аналогичныхъ опытахъ вліянiе среды измѣнялось по скорости соединенія въ ней триэтиламина съ іодистымъ этиломъ. Эквимолекулярная смѣсь этихъ веществъ, въ

присутствіи 15 объемовъ гексаметиленъ, нагрѣвалась, распредѣленная по тарированнымъ трубочкамъ, при  $100^{\circ}$  и количество соединенія опредѣлялось, чрезъ опредѣленные промежутки времени, по количеству образовавшагося іодистаго тетраэтиламмонія. Такъ какъ предполагалось сравнить гексаметиленъ, какъ среду, съ одной стороны съ гексаномъ, предѣльнымъ углеводородомъ, а съ другой стороны съ бензоломъ (понятно, при вполне тождественныхъ условіяхъ), то я и позволю себѣ параллельно представить эти три серіи опытовъ:

Соединеніе триэтиламина съ іодистымъ этиломъ.

Въ гексанѣ.			Въ гексаметиленѣ.			Въ бензолѣ.		
<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
60'	1,5	0,00018	120'	2,27	0,00016	30'	16,75	0,00665
90	2,0	0,00018	180	3,07	0,00017	60	27,78	0,00641
180	3,6	0,00017	220	3,95	0,00018	90	37,93	0,00678
						120	41,91	0,00602
Среднее		0,00018	Среднее		0,00017	Среднее		0,00646

Какъ явствуетъ изъ этого сопоставленія, гексаметиленъ представляетъ одну изъ самыхъ неблагопріятныхъ срединъ для химическихъ реакцій. Полученныя для него цифры совпадаютъ съ цифрами для гексана, который является наиболѣе недѣятельной средой для химической реакціи. Бензолъ, въ этомъ отношеніи, представляетъ громадное различіе отъ гексаметиленъ: скорость излѣдованной реакціи въ немъ въ 38 разъ болѣе, чѣмъ въ гексаметиленѣ.

Главнѣйшіе выводы настоящаго изслѣдованія можно изложить въ слѣдующихъ положеніяхъ.

1. Образованіе замкнутой полиметиленовой цѣпи изъ открытой совершается при увеличеніи константы скорости. Наибольшее увеличеніе скорости наблюдается при образованіи пентаметиленоваго кольца: при образованіи гексаметиленоваго кольца увеличеніе скорости значительно менѣе; еще менѣе оно при образованіи гептаметиленоваго кольца.

2. Увеличеніе скорости при замыканіи открытой цѣпи не есть специфическій признакъ образованія полиметиленоваго кольца: этотъ признакъ наблюдается при образованіи всякихъ замкнутыхъ цѣпей, алициклическихъ и гетероциклическихъ.

3. Съ увеличеніемъ числа звеньевъ  $\text{—CH}_2\text{—}$  въ полиметиленовыхъ

кольцахъ, константы скорости реакцій уменьшаются. Величина уменьшенія на звено— $\text{CH}_2$ —, въ замкнутой полиметиленовой цѣпи, того же порядка, какъ и въ предѣльныхъ соединеніяхъ съ открытой цѣпью нормального строенія.

4. Вторичные полиметиленовые спирты съ гидроксильной группой при углеродномъ атомѣ кольца суть типическіе представители такихъ спиртовъ. Константы этерификаціи ихъ выше, чѣмъ для вторичныхъ спиртовъ предѣльнаго ряда и, такимъ образомъ, являются максимальными вообще для изученныхъ вторичныхъ спиртовъ. Между полиметиленовыми спиртами, константы ряда циклопентанола наивысшія, онѣ значительно менѣе для ряда циклогексанола и еще менѣе для циклопентанола.

5. Боковая цѣпь, соединенная съ  $\text{C}_1$  полиметиленнаго кольца, несущаго гидроксиль, даетъ начало третичнымъ полиметиленовымъ спиртамъ. Ихъ константы этерификаціи весьма малы, но процессъ образованія сложнаго эфира происходитъ правильно, что отличаетъ ихъ отъ предѣльныхъ третичныхъ спиртовъ, но приближаетъ ихъ къ феноламъ.

6. Орто- и диортоположеніе боковыхъ цѣпей производитъ значительное пониженіе константъ этерификаціи вторичныхъ полиметиленовыхъ спиртовъ. Такое вліяніе боковыхъ цѣпей въ ортоположеніи, обычно приписываемое только бензольному кольцу, имѣетъ мѣсто во всякаго рода цѣпяхъ, открытыхъ и замкнутыхъ, углеродныхъ и гетероатомныхъ.

7. Если боковыя цѣпи находятся при  $\text{C}_3$  или  $\text{C}_4$  полиметиленоваго кольца, происходитъ увеличеніе константы скорости, идущее въ гексаметиленовомъ рядѣ такъ далеко, что получаются константы большія, чѣмъ для перваго члена ряда.

8. Такое увеличеніе константъ также не есть специфическое свойство полиметиленоваго кольца, но представляетъ общее свойство кольчатыхъ системъ, алициклическихъ и гетероциклическихъ. Такъ какъ въ открытыхъ цѣпяхъ такого вліянія боковой цѣпи при  $\text{C}_3$  не наблюдаютъ, то этотъ признакъ является важнымъ для характеристики кольчатыхъ системъ.

9. Гексаметиленовое кольцо, введенное въ открытую цѣпь спирта, понижаетъ его константу этерификаціи болѣе, чѣмъ бензольное кольцо.

10. Гексаметиленъ, подобно гексану, представляетъ одну изъ наименѣе благоприятныхъ срединъ для теченія химической реакціи.



Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго  
Института.

## 16. О нѣкоторыхъ молекулярныхъ соединеніяхъ хлористаго кальція <sup>1)</sup>).

Б. Н. Меншуткина.

Со времени открытія Грэмомъ первыхъ «молекулярныхъ соединеній» хлористаго кальція со спиртами (алкоголяты, 1827), соединенія эти стали пользоваться большою извѣстностью: они приготовлены для цѣлаго ряда спиртовъ и обыкновенно приводятся во всѣхъ учебникахъ химіи какъ примѣры алкоголятовъ, образуемыхъ спиртами съ неорганическими солями. Несмотря на это, молекулярныя соединенія эти совершенно не изучены; получавшіе ихъ изслѣдователи опредѣляли обыкновенно лишь ихъ составъ, но ничего не сообщали ни о температурѣ плавленія, ни о растворимости алкоголятовъ хлористаго кальція въ спиртахъ, кромѣ замѣтокъ качественного характера. Я обратился къ этимъ соединеніямъ съ цѣлью убѣдиться, распространяются-ли на нихъ тѣ правильности, которыя я открылъ на кристаллалкоголятахъ и другихъ подобныхъ молекулярныхъ соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія; кромѣ того мнѣ было интересно опредѣлить кривыя растворимости ихъ въ входящихъ въ составъ ихъ веществахъ и сравнить съ кривыми растворимости такихъ же соединеній бромистаго и іодистаго магнія. Въ этой статьѣ я собралъ всѣ наблюденія, которыя въ разное время были мною сдѣланы надъ различными соединеніями хлористаго кальція; многія изъ этихъ соединеній получены мною впервые. Описаніе ихъ начну съ кристаллалкоголятовъ.

### I. Соединенія хлористаго кальція со спиртами.

Литература, касающаяся этихъ соединеній хлористаго кальція, была приведена мною въ статьѣ, посвященной кристаллалкоголя-

<sup>1)</sup> Доложено Русскому Химическому Обществу 1 декабря 1905 г. См. протоколъ засѣданія, Ж. Р. Х. О. 37, 1292.

мъ бромистаго магнія <sup>1)</sup>, почему я не буду останавливаться здѣсь на историческихъ данныхъ, приводя ихъ лишь поскольку это необходимо для уясненія той или другой стороны дѣла.

Кристаллалкоголяты хлористаго кальція получаются, вообще говоря, безъ особаго труда, если только исходить изъ дѣйствительно безводной соли и тщательно высушеннаго спирта. Имѣющійся въ продажѣ такъ называемый безводный плавленый хлористый кальцій на самомъ дѣлѣ вовсе не безводный; образчики различнаго происхожденія дали мнѣ, напр., такіе результаты при анализѣ:

1. 0,2284 гр. плавленнаго продажнаго хлористаго кальція (подъ маркою *wasserfrei Kahlbaum*) потребовали при титрованіи 39,3 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. его отвѣчаетъ 0,0035024 гр. Cl).
2. 0,1528 гр. обыкновеннаго продажнаго плавленнаго хлористаго кальція при титрованіи потребовали 26,7 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .
3. 0,1454 гр. дважды сплавленнаго хлористаго кальція потребовали 25,0 куб. сант. такого же раствора азотносеребряной соли.

Н а и д е н о .

1            2            3

Cl            60,2%    61,2%    60,2%

Требуется по теоріи для  
формулы  $\text{CaCl}_2$ :

63,87%

Я примѣнялъ хлористый кальцій въ порошокъ, который при высушиваніи при температурѣ выше  $220^\circ$  теряетъ всю воду въ нѣсколько часовъ (напр. одинъ образчикъ, заключавшій передъ сушилкой 59,2% Cl, послѣ сушки заключалъ 63,5% Cl). Порошкообразный хлористый кальцій имѣетъ еще и то преимущество передъ плавленымъ, что дѣйствуетъ гораздо скорѣе: сплавленный же, въ алочкахъ, даже въ водѣ растворяется сравнительно медленно. Спирты сушились и отгонялись съ негашеной извести. Полученные результаты начну излагать съ соединеній хлористаго кальція съ метиловымъ спиртомъ.

Кристаллалкоголяты метиловаго спирта и хлористаго кальція.

Какъ было видно изъ литературнаго обзора кристаллалкоголятовъ, приведеннаго въ первой моей статьѣ о кристаллалкоголятахъ бромистаго магнія, всѣ до сихъ поръ описанныя соединенія хлористаго кальція со спиртами заключаютъ на одну частицу хлористаго кальція 3 частицы спирта. Исключеніемъ изъ этого является лишь одинъ алкоголятъ метиловаго спирта, для котораго удержалась до

<sup>1)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 3, 215; Ж. Р. О. 37, 1063 (1905).

сихъ поръ формула, приданная ему первымъ изслѣдователемъ метилата—Р. Кэномъ, формула съ 4 частицами метилового спирта  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ . Между тѣмъ изслѣдованные мною кристаллалкоголяты бромистаго и іодистаго магнія, гдѣ составъ всѣхъ кристаллалкоголятовъ одинъ и тотъ-же, шестиспиртовый, дѣлали весьма вѣроятнымъ, что соединеніе съ метиловымъ спиртомъ должно тоже имѣть составъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ . Предположеніе мое о существованіи такого соединенія, какъ мы увидимъ, и оправдалось на дѣлѣ.

Метиловый спиртъ растворяетъ хлористый кальцій съ порядочнымъ разогрѣваніемъ; изъ горячихъ растворовъ кристаллалкоголяты хорошо кристаллизуются. При разсмотрѣніи получающихся кристалловъ я увидаль, что кристаллы выдѣляются двоякіе: при болѣе высокихъ температурахъ выдѣляются длинныя иголки, ниже—пластинки, имѣющія совершенно другую форму. Болѣе подробное изученіе этого явленія показало мнѣ, что имѣется рѣзкая температурная граница, выше которой кристаллизуются только иголки, ниже—пластинки: эта граница лежитъ при  $55^\circ$ . Чтобы изслѣдовать тѣ и другіе кристаллы, я кристаллизоваль въ одномъ случаѣ кристаллалкоголяты выше  $55^\circ$ , въ другомъ—ниже, и подвергъ хорошо прожатые въ бумагѣ кристаллы (иногда я примѣнялъ также и промываніе ихъ сухимъ эфиромъ, въ которомъ они нерастворимы) анализу. Получились такіе результаты:

I. Пластины, выдѣляющіяся ниже  $55^\circ$ .

1. 0,0870 гр. потребовали при титрованіи 6,8 куб. сант. раствора азотно-серебряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0035024 гр. Cl).

2. 0,1338 гр. потребовали 11,2 куб. сант. такого-же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найденно:		Требуется по теоріи для формулы $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ .
1	2	
Cl	29,51%	29,3% 29,66%.

Слѣдовательно кристаллы, выдѣляющіеся ниже  $55^\circ$ , представляютъ собою четырехметиловое соединеніе, до сихъ поръ описываемое обыкновенно въ литературѣ.

II. Иголки, выдѣляющіяся выше  $65^\circ$ .

1. 0,1118 гр. кристалловъ потребовали 10,95 куб. сант. раствора азотно-серебряной соли.

2. 0,1316 гр. потребовали при титрованіи 12,9 куб. сант. такого-же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найденно:		Требуется по теоріи для формулы $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$
1	2	
Cl	34,30%	34,33% 34,25%.



Итакъ выдѣляющіяся выше  $55^{\circ}$  иголки представляютъ собою то соединеніе съ метиловымъ спиртомъ, которое ожидалось по аналогіи съ другими кристаллалкоголятами. Болѣе подробное изслѣдованіе показало, что оба эти соединенія обладаютъ очень неодинаковою степенью прочности: соединеніе  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$  разлагается уже при  $55^{\circ}$  на  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$  и растворъ въ метиловомъ спиртѣ; соединеніе же  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$  плавится безъ разложенія при  $178^{\circ}$  въ прозрачную жидкость (если нѣтъ зародыша кристаллалкоголята съ еще меньшимъ содержаніемъ метиловаго спирта).

Чтобы окончательно изслѣдовать взаимныя отношенія обоихъ кристаллалкоголятовъ, я изучилъ растворимость того и другого въ метиловомъ спиртѣ. Приемы, которые здѣсь примѣнялись, достаточно подробно изложены въ предыдущихъ статьяхъ; въ виду огромной гигроскопичности кристаллометилата хлористаго кальція примѣнялся почти исключительно способъ В. Ф. Алексѣева—опредѣленія въ запаянныхъ трубочкахъ. Полученные результаты приведены въ таблицѣ 1 (опытныя данныя) и въ таблицѣ второй (гдѣ величины растворимости хлористаго кальція даны кромѣ вѣсовыхъ также и въ молекулярныхъ процентахъ). Растворы получаются здѣсь не особенно густые и вязкіе, кристаллалкоголяты кристаллизуются изъ нихъ довольно хорошо, такъ что опредѣленія можно производить съ достаточною степенью точности. Таблица 1 и 2 находятся на стр. 1014—1017.

Полученные для системы метиловаго спирта и хлористаго кальція результаты изображены графически на таб. XIII; на этомъ рисункѣ данныя растворимости взяты въ процентахъ (вѣсовыхъ) соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ . Какъ мы видимъ, система эта представляется составленною изъ трехъ кривыхъ (I, II, III): первая характеризуетъ растворимость соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ, вторая—растворимость соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ , а третья—растворимость соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_4\text{O}$  или  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_4\text{O}$ ,—я не могъ изолировать выдѣляющихся выше  $178^{\circ}$  кристалловъ и анализировать ихъ.

Соединеніе  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$  разлагается, какъ это хорошо видно изъ таб. XIII, при  $55^{\circ}$  и при содержаніи въ системѣ 20,7% хлора (60,5%  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ ), т. е. при составѣ системы  $\text{CaCl}_2 \cdot 7,27\text{CH}_4\text{O}$ : такимъ образомъ точка разложенія лежитъ очень далеко отъ состава соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ . Если исходить изъ кристалловъ этого соединенія, то можно нѣсколько продолжить кривую I вправо, если только отсутствуетъ зародышъ слѣдующаго алкоголята  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ : мнѣ удалось продолжить ее лишь до состава 20,96% Cl или 61,3%  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ .

ТАВЛИЦА 1.

Растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ.

О П Ы Т Н Ы Я   Д А Н Н Ы Я .

Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ		Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .
I. Растворимость $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$ въ метиловомъ спиртѣ.									
	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
0°	0,2860	9,6	11,4	33,3	47°	0,2933	15,85	18,88	55,2
0	0,2265	7,65	11,7	34,2	48	0,2526	13,8	19,13	55,9
10	0,3845	14,25	12,98	37,9	48	0,2660	14,65	19,29	56,3
20	0,2896	11,95	14,39	42,0	49	0,3033	16,75	19,34	56,5
20	0,2835	11,7	14,45	42,2	49	0,2646	14,65	19,39	56,7
20	0,3702	15,25	14,42	42,1	50	0,2966	16,9	19,95	58,3
31	0,2439	11,25	16,15	47,2	50	0,2967	16,6	19,6	57,2
34	0,2747	13,1	16,7	48,8	52	0,2073	11,25	19,0	55,5
35	0,3022	14,8	17,15	50,1	52	0,2563	14,7	20,09	58,7
40	0,2542	13,05	17,98	52,5	52	0,2664	15,35	20,18	59,0
42	0,2964	15,25	18,02	52,6	53	0,2348	13,6	20,29	59,3
43	0,2075	10,75	18,14	53,0	53	0,2682	15,8	20,63	60,3
45	0,2175	11,7	18,84	55,0	55	0,2914	17,15	20,66	60,2
46	0,2618	14,2	19,0	55,5	55	0,2914	17,3	20,79	60,7
47	0,3374	18,3	18,99	55,5	56	0,3100	18,15	20,96	61,3

ТАБЛИЦА 1.

Растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ.

О П Ы Т Н Ы Я Д А Н Н Ы Я.

Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребовалось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ		Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребовалось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .

II. Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ.

	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
58°	0,2942	17,5	20,83	60,8	134°	0,1654	12,1	25,62	74,8
59	0,1418	8,45	20,87	61,0	135	0,1785	13,1	25,76	75,2
65	0,2375	14,2	20,94	61,2	142	0,1610	12,1	26,32	76,9
65	0,3100	18,55	20,96	61,3	145	0,1668	12,9	27,08	79,1
70	0,2896	17,5	21,16	61,8	149	0,1784	13,75	26,99	78,9
78	0,2411	14,85	21,57	63,0	150	0,2100	16,15	27,1	79,2
84	0,3112	19,4	21,83	63,75	155	0,1685	13,2	27,44	80,15
85	0,2277	14,2	21,84	63,8	155	0,1747	13,7	27,45	80,2
87	0,2850	18,1	22,24	65,0	157	0,1463	11,75	28,19	82,35
92	0,2423	15,45	22,33	65,3	157	0,1507	11,85	27,54	80,4
92	0,2690	17,4	22,6	66,0	160	0,1348	11,05	28,56	83,4
95	0,3047	19,7	22,64	66,1	162	0,1090	9,1	29,24	85,4
100	0,3036	19,75	22,75	66,5	162	0,1338	11,2	29,3	85,6
112	0,1822	12,3	23,64	69,1	162	0,1178	9,75	28,99	84,7
115	0,2228	15	23,58	68,9	163	0,1684	14,2	29,53	86,2
117	0,1189	8,15	24,0	70,1	168	0,1125	9,75	30,35	88,6
125	0,1859	13,2	24,86	72,6	170	0,0802	7,1	31,0	90,55
131	0,1390	10	25,19	73,6	171	0,1234	11,05	31,36	91,6



ТАБЛИЦА 1.

Растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ.

О П Ы Т Н Ы Я Д А Н Н Ы Я.

Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ		Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ растворѣ въ вѣсовыхъ процентахъ	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ .
	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
171°	0,1142	10,25	31,4	91,7	175°	0,1075	10,3	33,55	98,0
173	0,1103	9,95	31,59	92,3	176	0,0624	6	33,66	98,3
173	0,1146	10,75	32,06	93,6	177	0,1215	11,8	34,01	99,3
175	0,1077	10	32,5	94,9	177	0,1316	12,9	34,33	99,9
175	0,0687	6,5	33,14	96,8					

III. Растворимость  $\text{CaCl}_2$  въ метиловомъ спиртѣ  
выше 177°.

	гр.	к. с.	%	$\text{CaCl}_2$		гр.	к. с.	%	$\text{CaCl}_2$
187°	0,1038	10,4	35,09	54,9	ок. 215°	0,0829	8,75	36,9	57,7
190	0,1078	10,95	35,58	55,7	выше 230	0,0967	10,55	38,2	59,8
190	0,1072	10,9	35,61	55,8	» »	0,0850	9,55	39,35	61,4

Последніе 3 опыта сопровождаются уже разложеніемъ.

Т а б л и ц а 2.

Растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ.

Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ въ вѣсовыхъ процентахъ.			Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ въ молекулярныхъ процентахъ.			Разность.
Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ въ вѣсовыхъ процентахъ.			Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ въ молекулярныхъ процентахъ.			Разность.

I. Растворимость $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ въ метиловомъ спиртѣ.								
	%		%			%		%
0°	33,3		7,2		40°	52,0	5,0	2,2
10	37,6	4,3	8,6	1,4	50	57,3	5,3	3,0
20	42,2	4,6	10,2	1,6	55	60,0	2,7	1,6
30	47,0	4,8	12,0	1,8	56	61,3		19,6

II. Растворимость $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ въ метиловомъ спиртѣ.								
	%		%			%		%
55°	60,5		19,2		150°	80,0	1,7	2,4
65	61,7	1,2	20,0	0,8	155	81,8	1,8	2,9
75	63,1	1,4	21,0	1,0	160	83,8	2,0	3,7
85	64,6	1,5	22,2	1,2	165	86,2	2,4	4,9
95	66,3	1,7	23,5	1,3	170	89,5	3,3	7,1
105	68,2	1,9	25,0	1,5	172	91,3	1,8	5,1
115	70,3	2,1	26,8	1,8	174	93,5	2,2	6,8
125	72,6	2,3	29,1	2,3	176	96,5	3,0	11,6
135	75,2	2,6	32,0	2,9	177	100	3,5	19,9
145	78,3	3,1	35,6	3,6				

Соединеніе  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  можно нагрѣть до темп. плавленія ( $178^\circ$ ) только въ отсутствіи зародыша алкоголя съ меньшимъ содержаніемъ метиловаго спирта; если же имѣется послѣдній, то разложеніе происходитъ нѣсколько ранѣе темп. плавленія, но при очень близкомъ къ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  составѣ системы.

Такимъ образомъ доказано для хлористаго кальція существо-

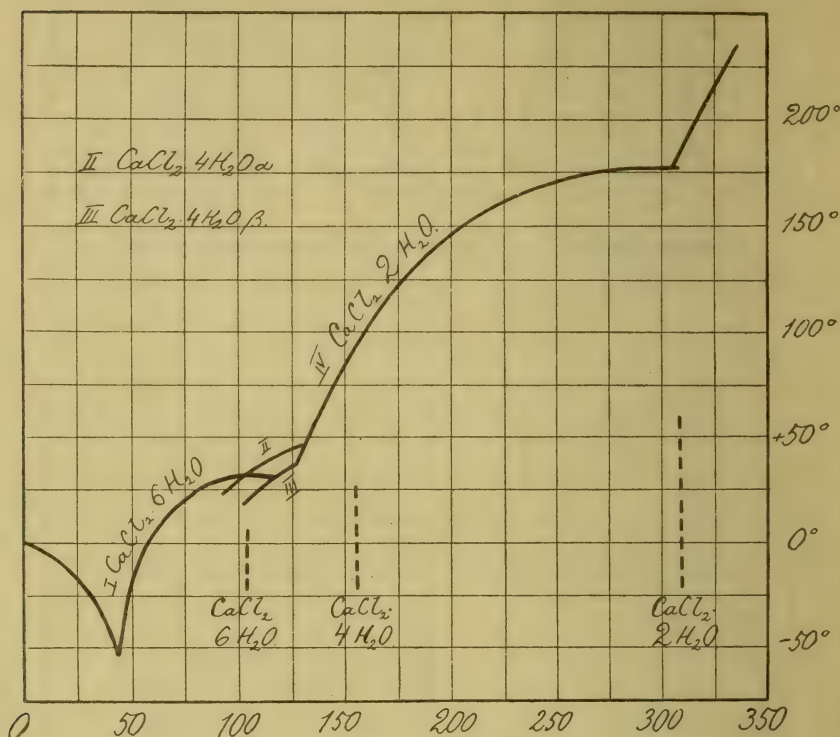


Рис. 1. Система вода—хлористый кальцій. По ординатамъ—температуры, по абсциссамъ—составъ, выраженный въ вѣсовыхъ частяхъ хлористаго кальція на 100 частей воды.

ваніе по крайней мѣрѣ трехъ соединеній съ метиловымъ спиртомъ, что пока для метиловаго спирта не было еще наблюденно ни для одной соли.

Полученную кривую растворимости было очень интересно сравнить съ кривой растворимости хлористаго кальція въ водѣ, такъ подробно изученной Б. Розебомомъ въ одной изъ его работъ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Н. W. Bakhuis Roozeboom. Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec



Кривая эта приведена на рис. 1, взятомъ изъ статьи Розебома. Сравненіе этого рисунка съ таб. XIII, дающей растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ, обнаруживаетъ полную аналогію въ побѣгѣ обѣихъ кривыхъ. При всей внѣшней аналогіи существуютъ, однако, и значительныя отличія. Кривая растворимости соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  въ водѣ является аналогичной кривой растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ; но въ то время какъ кривая четырехводнаго гидрата невелика и система его съ водою находится въ устойчивомъ равновѣсіи лишь на протяженіи  $15^\circ$ — $16^\circ$ , кривая растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ находится въ устойчивомъ равновѣсіи на протяженіи не менѣе  $55^\circ$ , а соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$  до  $0^\circ$  не выдѣлено. Далѣе, кривая II табл. XIII, кривая растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ, вполне сходна съ кривой растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  въ водѣ, но составъ твердыхъ фазъ по обѣимъ кривымъ не аналогиченъ.

Другимъ обстоятельствомъ, на которое я обратилъ вниманіе, была близость побѣга кривой растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ и кривой растворимости соединенія  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$  въ этомъ спиртѣ. Сравненіе кривыхъ легче всего сдѣлать руководствуясь табл. XIV, гдѣ представлены кривыя растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$  для вѣсовыхъ и молекулярныхъ процентовъ и такія-же кривыя для растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ. Кривыя кристаллактоголятъ какъ бромистаго магнія, такъ и хлористаго кальція очень близки между собою и имѣютъ совершенно одинаковый побѣгъ. Кристаллактоголятъ хлористаго кальція больше растворимъ въ метиловомъ спиртѣ, чѣмъ метилатъ бромистаго магнія; болѣе значительный молекулярный вѣсъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$  по сравненію съ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  дѣлаетъ болѣе замѣтною разницу въ ходѣ кривыхъ, изображающихъ молекулярный составъ раствора.

#### Кристаллактоголятъ этиловаго спирта и хлористаго кальція.

Кристаллактоголятъ этотъ получается очень легко изъ безводнаго хлористаго кальція и возможно сухого этиловаго спирта; при медленномъ охлажденіи горячихъ растворовъ кристаллизуется въ большихъ кристаллахъ неясной формы. Составъ его по моимъ опре-

des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de Belgique, 8, 1—146 (1889).

ТАБЛИЦА 3.

Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  въ этиловомъ спиртѣ.

О П Ы Т Н Ы Я Д А Н Н Ы Я.

Температура.	Навѣска.	При титрованіи по- требовалось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содерж. въ вѣ- совыхъ проц.		Температура.	Навѣска.	При титрованіи по- требовалось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содерж. въ вѣ- совыхъ проц.	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .
	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
0°	0,5580	15,85	9,94	34,8	58°	0,2375	13,55	20,0	70,2
9	0,4619	14,55	10,81	37,9	62	0,3047	18,85	21,66	76,1
20	0,3303	12,45	13,2	46,3	64	0,1308	8,2	21,95	77,0
23	0,3700	14,4	13,63	47,8	67	0,2226	14,35	22,58	79,2
26	0,3285	13,35	14,23	49,9	69	0,0836	5,45	22,83	80,1
27	0,3171	13,35	14,73	51,7	70	0,1161	7,55	22,77	79,9
30	0,3310	14,15	15,0	52,6	77	0,0928	6,5	24,53	86,1
35	0,3008	13,35	15,54	54,5	80	0,2016	14,25	24,75	86,9
38	0,2949	14,1	16,75	58,7	82	0,1689	12,05	24,98	87,6
40	0,2995	14,5	16,95	59,4	83	0,1776	12,85	25,34	88,9
48	0,4619	24,05	18,23	64,0	84	0,1222	8,85	25,36	89,0
48	0,2984	15,6	18,31	64,3	86	0,1866	13,7	25,71	90,3
49	0,2658	13,8	18,18	63,8	86	0,1493	10,8	25,3	8,8
50	0,4147	21,7	18,32	64,3	90	0,1456	10,9	26,22	92,0
53	0,2470	13,4	18,99	66,6	91	0,1620	12,2	26,38	92,6
54	0,3812	21,05	19,36	67,9	92	0,2042	15,4	26,41	92,7
54	0,1682	9,4	19,57	68,7	94	0,1423	11	27,07	95,0
55	0,1295	7,05	19,19	67,3	94	0,0965	7,45	27,04	94,9
55	0,2526	14,4	19,96	70,0	97	0,0924	7,4	28,05	98,4
57	0,3007	17,3	20,15	70,7	97	0,1579	12,85	28,5	100,1
58	0,4086	23,7	20,31	71,3	97	0,1153	9,4	28,55	100,2

ТАБЛИЦА 4.

Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  въ этиловомъ спиртѣ.

Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ въ вѣсовыхъ процентахъ	Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ въ молекулярныхъ проц.	Разность.	Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ въ молекулярныхъ проц.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	34,8		8,9		75°	84,1		49,7	
10	40,2	5,4	10,9	2,0	80	86,8	2,7	55,2	5,5
20	46,0	5,8	13,5	2,6	85	89,2	2,4	60,8	5,6
30	52,1	6,1	16,8	3,3	90	91,9	2,7	67,5	6,7
40	58,7	6,6	20,9	4,1	92,5	93,7	1,8	73,5	6,0
50	65,6	6,9	26,3	5,4	95	96,2	2,4	82,5	9,0
60	73,0	7,4	33,7	7,4	97	100,0	3,8	100,0	17,5
70	80,8	7,8	33,7	10,3					
		3,3	44,0	5,7					

неніямъ въполнѣ отвѣчаетъ формуль, данной для него старыми  
ислѣдователями,  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

Анализъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

1. 0,1400 гр. вещества потребовали при титрованіи растворомъ азотно-серебряной соли 11,25 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$  (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,35024 гр. Cl).

2. 0,1579 гр. кристаллалкоголята при титрованіи потребовали 12,85 куб. т. такого-же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найдено:

1 2  
28,4% 28,5%

Требуется по теоріи для формулы

$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$   
28,47%.

Этотъ кристаллалкоголятъ плавится безъ разложенія при 97°. Растворимость его въ безводномъ этиловомъ спиртѣ была определена обычнымъ путемъ. Надо только замѣтить, что этилатъ хло-



ристаго кальція даетъ, особенно при болѣе низкихъ температурахъ, очень густые растворы, которые нерѣдко очень медленно выдѣляютъ при охлажденіи кристаллы; поэтому результаты опредѣленій не могутъ быть вполне точными. Полученныя данныя опытовъ представлены на таблицѣ 3, а перечисленныя на молекулярные проценты—на таблицѣ 4 (стр. 1020 и 1021); графически растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  въ этиловомъ спиртѣ представлена на рис. 2.

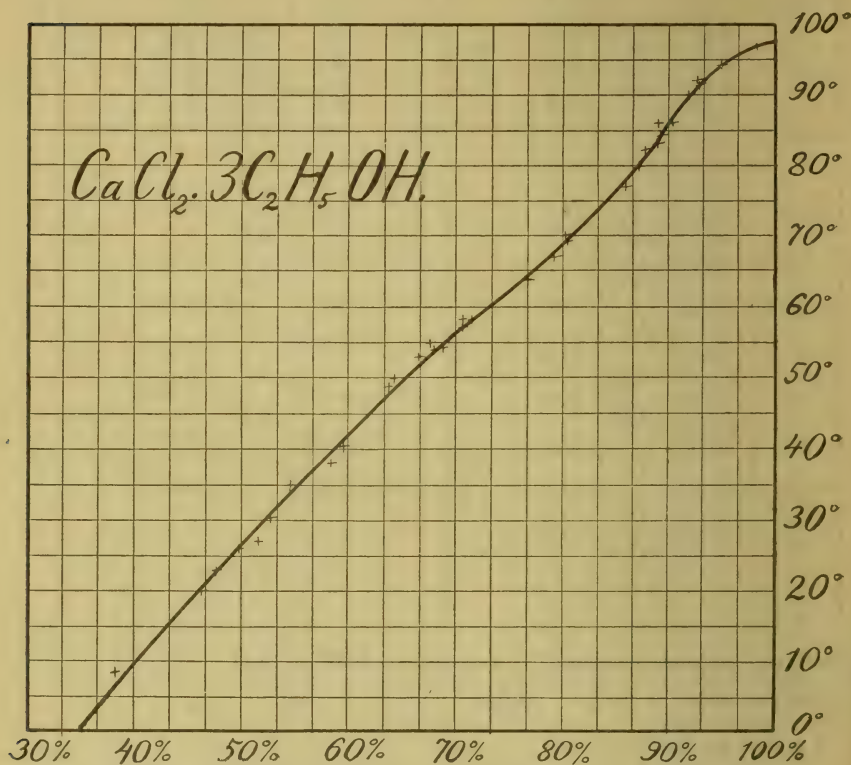


Рис. 2. Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  въ этиловомъ спиртѣ. По ординатамъ—отложена температура, по абсциссамъ—составъ въ вѣсовыхъ процентахъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Подобно тому, что мы видѣли при изслѣдованіи растворимости метилата хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ, и здѣсь кривая растворимости этилата въ этиловомъ спиртѣ совершенно аналогична кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  въ этиловомъ спиртѣ: это хорошо видно изъ рис. 3, гдѣ приведены кривыя растворимости обоихъ кристаллалкоголятовъ, выраженныя какъ въ вѣсовыхъ, такъ

и въ молекулярныхъ процентахъ. Совершенно какъ и при метилатѣ, соответственное соединеніе хлористаго кальція растворимо здѣсь болѣе соединенія бромистаго магнія.

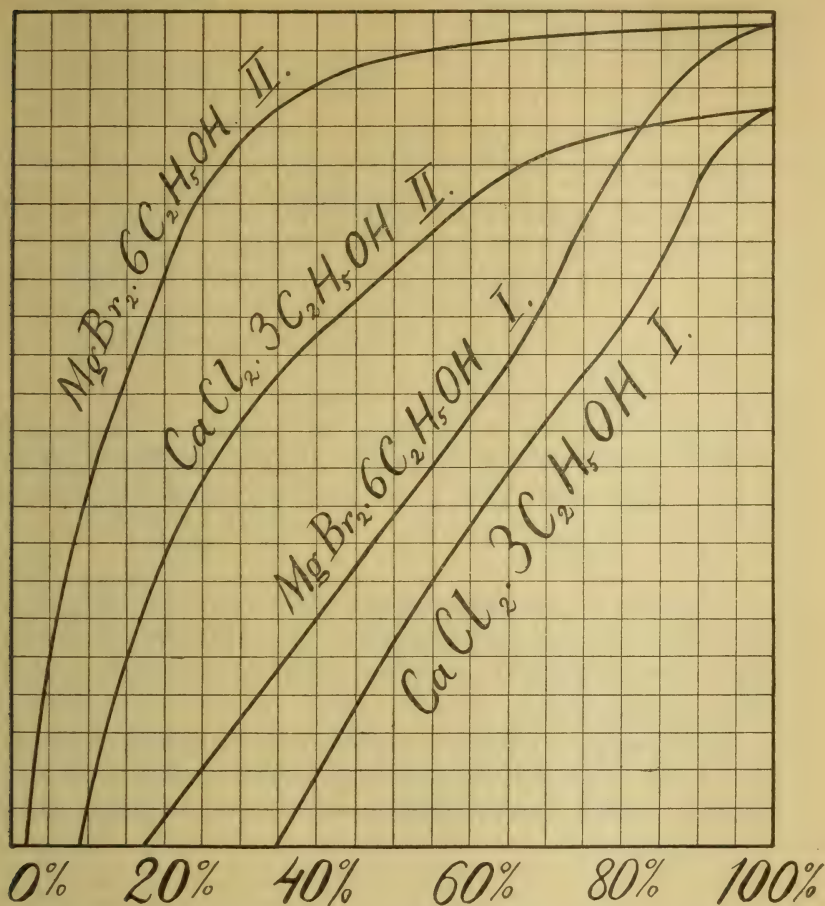


Рис. 3. Сравненіе кривыхъ растворимости  $MgBr_2 \cdot 6C_2H_5OH$  и  $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$  въ этиловомъ спиртѣ. Кривыя I, I' построены для вѣсовыхъ процентовъ, кривыя II, II'—для молекулярныхъ.

Соединенія хлористаго кальція съ пропиловымъ, изобутиловымъ и изоамиловымъ спиртами.

Полученныя подобно предыдущимъ, всѣ эти соединенія являются кристаллизующимися: соединеніе съ изобутиловымъ спиртомъ кристаллизуется лучше (въ палочкахъ), съ пропиловымъ—хуже, съ

изоамиловымъ-же спиртомъ—совсѣмъ плохо. Составъ ихъ всѣхъ—трехспиртовый, какъ видно изъ слѣдующихъ анализовъ.

I.  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

0,1459 гр. вещества потребовали при титрованіи 10,05 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

Найден о:		Требуется по теоріи для формулы
		$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Cl	24,12%	24,36%

II.  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

1. 0,2316 гр. потребовали при титрованіи 13,85 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

3. 0,2061 гр. потребовали при титрованіи 12,4 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найден о:		Требуется по теоріи для формулы
		$\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{изоC}_4\text{H}_{10}\text{O}$
	1	2
Cl	20,94%	21,07%
		21,29%

III.  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

0,0405 гр. потребовали при титрованіи 2,15 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найден о:		Требуется по теоріи для формулы
		$\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{изоC}_5\text{H}_{12}\text{O}$
Cl	18,59%	18,90%

Температура плавленія выражена хорошо лишь для  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ : этотъ кристаллалкоголятъ плавится при  $87^\circ$  —  $88^\circ$ . Изобутилатъ хлористаго кальція разлагается около  $105^\circ$ ; плавленія-же изоамилата наблюдать не удалось.

Растворимостей этихъ алкоголятовъ въ образующихъ ихъ спиртахъ я не опредѣлялъ, такъ какъ они даютъ очень густые растворы, и ошибки при опредѣленіи состава ихъ были бы вѣроятно значительными.

Теперь можно подвести итоги результатовъ, полученныхъ при изученіи соединеній хлористаго кальція со спиртами. Способность къ кристаллизациі кристаллалкоголятовъ хлористаго кальція въ общемъ выражена лучше, чѣмъ у кристаллалкоголятовъ бромистаго магнія; хуже другихъ здѣсь кристаллизуются соединенія съ пропиловымъ и изоамиловыми спиртами: такимъ образомъ и здѣсь подтверждается правило, выведенное мною для кристаллалкоголятовъ бромистаго и іодистаго магнія и другихъ комплексныхъ соединеній этихъ солей: способность къ кристаллизациі молекулярныхъ соединеній находится въ прямой зависимости отъ способности къ



кристаллизаціи соединеній, входящихъ въ составъ этихъ комплексовъ.

Температуры плавленія кристаллалкоголятовъ хлористаго кальція также измѣняются въ совершенно той-же послѣдовательности, какъ и темп. плав. кристаллалкоголятовъ бромистаго магнія и темп. плавл. спиртовъ, входящихъ въ составъ ихъ. Это лучше всего видно изъ слѣдующей таблички.

Температура плавленія кристаллалкоголятовъ хлористаго кальція и бромистаго магнія.

$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	плавится при	177°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	плавится при	190°		
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	»	»	97°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	»	»	108,5
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	»	»	87°—88°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	»	»	52°
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{изоC}_4\text{H}_{10}\text{O}$	»	»	105°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{изоC}_4\text{H}_{10}\text{O}$	»	»	80°

Въ то время какъ соединенія хлористаго кальція съ метиловымъ спиртами плавятся нѣсколько ниже соответствующихъ соединеній бромистаго магнія, соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{изоC}_4\text{H}_{10}\text{O}$  плавятся выше: вѣроятно это обусловлено болѣе развитой у кристаллалкоголятовъ хлористаго кальція способностью къ кристаллизаціи.

Изученіе растворимости метилата и этилата хлористаго кальція въ метиловымъ и этиловомъ спиртахъ показало: 1) существованіе не менѣе трехъ соединеній хлористаго кальція съ метиловымъ спиртомъ; сколько мнѣ извѣстно, въ литературѣ до сихъ поръ не указано ни одного случая, гдѣ-бы метиловый спиртъ образовалъ рядъ соединеній съ одною и той-же солью. 2) Кривыя растворимости кристаллалкоголятовъ, какъ хлористаго кальція, такъ и бромистаго и іодистаго магнія, оказались сходными, и въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже очень близкими по своему побѣгу.

Нельзя также не указать, что при сравненіи системъ: хлористый кальцій—вода, хлористый кальцій—метиловый спиртъ и хлористый кальцій—этиловый спиртъ, вторая система (съ метиловымъ спиртомъ) занимаетъ вполнѣ промежуточное положеніе. Это видно какъ на типахъ соединеній (одинъ изъ кристаллалкоголятовъ метиловаго спирта,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , повторяетъ типъ четырехводнаго гидрата, а другой— $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  имѣетъ уже чисто спиртовый типъ, присущій соединеніямъ хлористаго кальція съ другими спиртами), такъ и на кривыхъ растворимости: одна изъ кривыхъ растворимости по побѣгу близка къ кривой растворимости въ водѣ четырехводнаго гидрата,

гидрата,—другая—нѣсколько приближается (въ верхней своей части) къ кривой растворимости этилата, но въ то-же время вполне наминаетъ кривую растворимости въ водѣ гидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Какъ я показалъ въ четвертой своей статьѣ <sup>1)</sup>, для бромистаго магнія соединеніе съ метиловымъ спиртомъ не является промежуточнымъ между гидратомъ и этилатомъ, ни по темп. плавленія, ни по кривымъ растворимости.

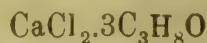
Въ заключеніе необходимо обратить вниманіе на то обстоятельство, что въ то время какъ для галоидныхъ соединеній магнія кристаллалкоголяты всѣ имѣютъ на частицу соли шесть частицъ спирта, у хлористаго кальція нормальнымъ типомъ кристаллалкоголятовъ является трехспиртовое соединеніе; эти два типа вполне сравнимы и отдѣльныя соединенія близко подходятъ другъ къ другу какъ по температурамъ плавленія, такъ и по кривымъ растворимости и другимъ свойствамъ. Совершенно то-же самое наблюдается, какъ показалъ Е. В. Биронъ <sup>2)</sup>, и для водныхъ соединеній солей кальція и магнія; у хлористыхъ солей, напр., гидраты хлористаго кальція содержатъ половинное число частицъ воды по отношенію къ гидратамъ хлористаго магнія. Такъ гидрату  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  аналогиченъ гидратъ  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , двумъ гидратамъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  и  $\beta$ —два гидрата  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  и  $\beta$  и т. д.

Съ вторичными и третичными спиртами хлористый кальцій также даетъ соединенія. Особенно хорошо кристаллизуется въ маленькихъ иглочкахъ соединеніе съ изопропиловымъ спиртомъ, состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

0,1309 гр. кристаллалкоголята потребовали, при титрованіи растворомъ азотносеребряной соли, 9,0 куб. сант. раствора ея.

Найдено

Требуется по теоріи для формулы



Cl 24,08%

24,36%

Съ третичными спиртами получаютъ кристаллизующіяся соединенія, заключающія, повидимому, одну частицу спирта на частицу хлористаго кальція. Всѣ эти соединенія разлагаются, не плавясь, почему я ихъ и не изслѣдовалъ подробнѣе.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 37, 1161; Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 4, (1905).

<sup>2)</sup> Изслѣдованіе хлоростаннатовъ типовъ  $\text{Me}_2\text{SnCl}_6$  и  $\text{MeSnCl}_6$ , Е. В. Бирона. Спб. 1905, стр. 125; Ж. Р. Х. О. 37, 1033.



## II. Соединенія хлористаго кальція съ одноосновными жирными кислотами.

Соединенія хлористаго кальція съ жирными одноосновными кислотами подвергались болѣе подробному изслѣдованію со стороны А. Либена <sup>1)</sup> и, въ самое послѣднее время, А. Бенрата <sup>2)</sup>. Длинная статья А. Либена наполнена главнымъ образомъ описаніемъ трудностей, съ которыми приходилось бороться автору для полученія этихъ соединеній; въ концѣ концовъ онъ приготовилъ изъ хлористаго кальція масляной кис. соединенія такого состава:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —при дѣйствіи воды на растворъ хлористаго кальція въ масляной кислотѣ;  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$  при испареніи этого раствора,—при чемъ кромѣ масляной кислоты уходитъ также и хлористый водородъ; наконецъ при лежаніи перваго соединенія въ эксикаторѣ получилось вещество состава  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ . Для другихъ жирныхъ кислотъ ему, повидимому, не удалось выдѣлить соединеній съ  $\text{CaCl}_2$  въ кристаллическомъ видѣ.

А. Бенратъ изслѣдовалъ отношеніе жирныхъ кислотъ къ хлористымъ металламъ: алюминію, желѣзу и кальцію и описываетъ рядъ соединеній, образовавшихся изъ соли и кислоты съ выдѣленіемъ одной или нѣсколькихъ частицъ хлористаго водорода. Соединеніямъ этимъ онъ приписываетъ очень сложныя формулы, напр.  $3\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{HCO}_2)_4 + 2\text{HCO}_2\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 + \text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ , а для соединеній хлористаго кальція даетъ формулы:  $\text{CaCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2) + \text{CaCl}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Всѣ эти хитрыя формулы были установлены авторомъ исключительно по нѣсколькимъ анализамъ (причемъ обыкновенно опредѣлялись лишь металлъ, галоидъ, углеродъ и водородъ); не приведено никакихъ другихъ доказательствъ въ пользу этихъ формулъ. Что же касается исходныхъ продуктовъ, служившихъ для приготовленія перечисленныхъ соединеній, то повидимому употреблялись продажныя препараты безъ какой-либо очистки или сушенія; кислоты несомнѣнно заключали много воды, такъ какъ напр. при дѣйствіи муравьиной кислоты на хлористый кальцій единственнымъ продуктомъ былъ четырехводный гидратъ хлористаго кальція, а при пропионовой кислотѣ прямо сказано, что употреблялся «gekörntes, ziemlich wasserreiches Chlorcalcium».

<sup>1)</sup> А. Lieben. Monatshefte der Chemie, 1, 919—947 (1880).

<sup>2)</sup> А. Benrath. Journ. prakt. Chemie [2] 72, 228 (1905).



Авторъ этой работы совершенно упустилъ изъ вида вліяніе воды. Между тѣмъ вліяніе это громадно; уже въ статьѣ о соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія съ кислотами <sup>1)</sup> я указывалъ на тотъ фактъ, что соединеніе  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$  стойко исключительно при отсутствіи влажности: какъ только появляется влажность, сейчасъ же начинается разложеніе съ выдѣленіемъ бромистаго водорода. Тоже самое наблюдается и здѣсь: если исходить изъ дѣйствительно сухихъ кислотъ, изъ дѣйствительно безводнаго хлористаго кальція, то можно безъ всякаго труда получить настояшія соединенія этой соли съ кислотами. Предѣльные одноосновныя кислоты употреблялись тѣ-же самыя, какъ и для приготовленія соединеній съ галоидными солями магнія. Для очищенія соединенія перекристаллизовывались изъ горячихъ кислотъ; для анализа я освобождалъ кристаллы отъ маточнаго раствора прожиманіемъ ихъ между двумя сухими глиняными пластинками.

Соединеніе хлористаго кальція съ уксусной кислотой.

Кристаллацетатъ хлористаго кальція кристаллизуется изъ горячихъ растворовъ въ кристаллахъ, имѣющихъ видъ ромбоэдровъ, совершенно напоминающихъ по внѣшнему виду соединеніе  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ . Какъ уже упомянуто, для приготовленія его необходимы лишь совершенно сухіе исходные матеріалы. Вещество это очень гигроскопично; на воздухѣ быстро расплывается, причемъ замѣтно выдѣленіе хлористаго водорода. Формула этого соединенія— $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ , какъ видно изъ слѣдующихъ анализовъ:

1. 0,1886 гр. потребовали при титрованіи 10,85 куб. сант. раствора азотно-серебряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0035024 гр. Cl).

2. 0,1840 гр. потребовали 10,6 куб. сант. такого-же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

3. 0,4252 гр. кристаллацетата потребовали при титрованіи 50,3 куб. сант. раствора барита, каждый куб. сант. котораго отвѣчаетъ 0,05776 гр. уксусной кислоты.

Н а й д е н о :			Требуется по теоріи для формулы
1	2	3	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ :
Cl	20,15%	20,17%	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	—	—	68,3%

Систему уксусная кислота— $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  я изслѣдовалъ всю отъ температуры плавленія уксусной кислоты до температуры плавленія кристаллацетата, лежащей около 73°. Уксусная кислота

<sup>1)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 5, 193 (1906).

была отмороженная, съ температурой плавленія  $16,2^{\circ}$ . Всѣ опыты опредѣленія пониженія температуры плавленія кислоты отъ прибавленія соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  производились какъ криоскопическія опредѣленія; термометръ употреблялся дѣленный на десятки доли градуса, такъ что легко было отчитывать двадцатыя доли градуса.

Растворимость соединенія въ уксусной кислотѣ опредѣлялась обычнымъ образомъ; результаты всѣхъ этихъ опытовъ даны въ слѣдующей таблицѣ 5, а перечисленные на молекулярные проценты—въ таблицѣ 6 (стр. 1030—1032).

Графически всѣ эти результаты представлены на табл. XV. Система уксусная кислота— $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  характеризуется небольшимъ пониженіемъ температуры плавленія уксусной кислоты отъ прибавленія кристаллацетата: эвтектическая точка лежитъ при  $11,1^{\circ}$ —на  $5,1^{\circ}$  ниже темп. плавленія уксусной кислоты—и при содержаніи въ системѣ около  $42,0\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ . Далѣе идетъ кривая растворимости этого соединенія въ уксусной кислотѣ, оканчивающаяся при температурѣ плавленія его, лежащей около  $73^{\circ}$  (плавится не очень рѣзко).

Сравненіе кривыхъ, характеризующихъ эту систему, съ кривыми системы  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $\text{CH}_3\text{COOH}$  показываетъ слѣдующее (рис. 4, стр. 1033). Нижнія части кривыхъ, данныхъ для вѣсовыхъ процентовъ, лежатъ далеко другъ отъ друга: это происходитъ потому, что при низкихъ темп. растворимость кристаллацетата бромистаго магнія во много разъ меньше растворимости кристаллацетата хлористаго кальція: напр. при  $20^{\circ}$  насыщенные растворы содержатъ  $0,6\%$   $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $44,7\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ . Самыя же кривыя растворимости имѣютъ совершенно аналогичный побѣгъ, какъ это хорошо видно на рис. 4, если ихъ изображать въ вѣсовыхъ процентахъ; кривыя-же, дающія составъ растворовъ въ молекулярныхъ процентахъ, нѣсколько отличаются другъ отъ друга, что необходимо приписать значительно большому, сравнительно съ  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  (351,1), частичному вѣсу  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  (544,5).

О соединеніяхъ хлористаго кальція съ другими кислотами можно сказать слѣдующее. Муравьиная кислота растворяетъ на холоду въ большомъ количествѣ хлористый кальцій съ разогрѣваніемъ, но безъ выдѣленія хлористаго водорода. Получаемый густой сиропообразный растворъ не закристаллизовался при стояніи въ продолженіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ въ эксикаторѣ.

Пропіоновая кислота при нагрѣваніи растворяетъ хлористый кальцій безъ выдѣленія хлористаго водорода; по охлажденіи кри-

ТАБЛИЦА 5.

Система  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  и уксусная кислота.

ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ.

Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ		Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребо- валось раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ .
I. Пониженіе температуры плавленія уксусной кислоты отъ прибавленія $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ .									
			гр.	к. с.	%	%			
16,2°	Температура плавленія чистой $\text{CH}_3\text{COOH}$ .				14,45° (эвтект. ост. 11,15)	1,1755	16,1	4,79	23,7
16,1	3,2081	1,7	0,22	1,1	14,4	0,6233	8,8	4,94	24,5
16,05	3,0325	2,9	0,33	1,6	13,85	1,1521	19,2	5,84	28,9
15,95	3,2196	5,65	0,61	3,0	13,7	0,6689	11,3	5,92	29,3
15,75	2,5519	9,4	1,28	6,2	13,15	0,6240	11,9	6,67	33,0
15,7	3,0182	11,3	1,31	6,4	12,6	0,8977	18,5	7,22	35,6
15,65	3,1380	12,9	1,44	7,1	12,5	1,3776	28,6	7,27	36,0
15,65	4,2265	17,6	1,45	7,2	12,15	1,0858	23,6	7,62	37,7
15,35	3,1368	21,3	2,37	11,7	11,85	0,9936	21,85	7,70	38,1
15,3	0,9471	7,0	2,59	12,8	11,5	0,8136	18,9	8,13	40,3
(эвтект. ост. 11,15)					11,4	0,9171	21,65	8,25	40,9
14,85	0,7427	9,8	4,07	20,1	11,2	0,7194	17,2	8,37	41,4



ТАБЛИЦА 5.

Система  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  и уксусная кислота.

## О П Ы Т Н Ы Е   Д А Н Н Ы Е .

Температура.	Навѣска.	При титрованіи израсходовано раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ		Температура.	Навѣска.	При титрованіи израсходовано раствора $\text{AgNO}_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ	
			Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ .				Cl.	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ .

II. Раттвормость  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ.

	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
(11,1°	—	—	8,5	42,1)	62°	0,1777	8,3	16,36	81,0
20	0,2712	6,95	8,97	44,4	67	0,1941	9,85	17,77	88,0
25	0,4042	10,8	9,35	46,3	69	0,2134	11,1	18,22	90,4
32	0,3296	9,25	9,83	48,7	59	0,1660	8,75	18,46	91,4
37	0,2708	8,15	10,41	51,5	70	0,1304	6,85	18,38	91,0
42	0,2547	8,45	11,62	57,5	70	0,1542	8,85	18,88	93,4
42	0,2600	8,65	11,65	57,7	70	0,1910	10,15	18,61	92,15
43	0,1844	6,4	12,15	60,2	71	0,1254	6,7	18,71	92,6
44	0,2157	7,7	12,5	61,9	71	0,1385	7,25	19,05	94,3
46	0,1632	6,15	13,19	65,3	72	0,4143	22,9	19,33	95,7
50	0,1726	7,05	14,3	70,8	72	0,1735	9,55	19,28	95,5
53	0,2519	10,6	14,74	73,0	72	0,1730	9,6	19,43	96,2
57	0,1612	7,15	15,53	76,9	73	0,2702	15,45	20,03	99,2
57	0,2022	9,0	15,59	77,2	73	0,1840	10,6	20,17	99,8
59	0,1726	7,8	15,82	78,3	73	0,1886	10,85	20,15	99,7

Эвтектическія остановки въ этой части кривой:

	гр.	к. с.	%	%		гр.	к. с.	%	%
11,1°	0,5079	13,75	9,48	46,9	11,1°	0,8589	29,0	11,82	58,7
11,1	0,4577	12,8	9,79	48,3	11	0,5648	23,1	14,32	70,9
					(мало замѣтна).				

ТАБЛИЦА 6.

Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ.

Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ въ молекулярныхъ процен-тахъ.	Разность.	Температура.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ въ молекулярныхъ процен-тахъ.	Разность.
	%		%			%		%	
11,1°	42,0	2,7	11,2	0,9	50	69,5	5,5	27,9	5,9
20	44,7	2,9	12,1	1,1	55	75,0	4,5	33,9	6,0
30	47,6	2,4	13,2	1,4	60	79,5	4,8	39,3	5,4
35	50,0	4,7	14,6	2,4	65	84,5	6,7	48,0	8,7
40	54,7	8,9	17,0	5,0	70	91,2	8,8	63,7	15,7
45	63,0		22,0		73	100,0		100,0	37,3

сталлизуется въ маленькихъ тоненькихъ пластинкахъ соединеніе  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ :

1. 0,1030 гр. кристалловъ, прожатыхъ между глиняными пластинками, потребовали при титрованіи 5,1 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

2. 0,1076 гр потребовали 5,2 куб. сант. такого-же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Н а й д е н о:

Требуется по теоріи для

формулы

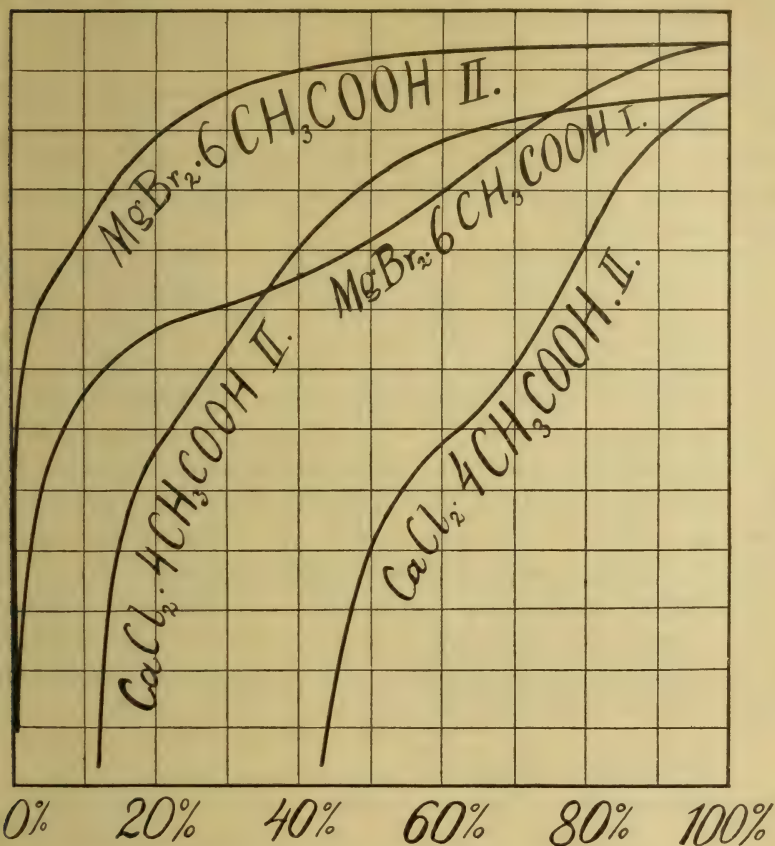
1 2  
Cl 17,00% 17,00%

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .  
17,40%

Съ масляной кислотой образуются пластинки соединенія; анализы его дали результаты, приходящіеся между формулами  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , такъ что вѣроятно образуется это послѣднее соединеніе.

Оба послѣднихъ соединенія при нагрѣваніи не плавятся, очень гигроскопичны и быстро расплываются въ воздухѣ.

Соединенія хлористаго кальція со сложными и простыми эфирами. Соединеніе хлористаго кальція съ уксуноэтиловымъ эфиромъ до впервые полученное соединеніе соли со сложнымъ эфиромъ; оно талось, повидимому, (для хлористаго кальція единственнымъ—я встрѣчалъ описаній соединеній его съ другими сложными эфирами. Я позволю себѣ привести здѣсь описаніе этого соединенія,



ис. 4. Растворимость  $CaCl_2 \cdot 4CH_3COOH$  и  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  въ уксуной кислотѣ. Кривыя I, I' построены для вѣсовыхъ, кривыя II, II'—для молекулярныхъ процентовъ.

принадлежащее открывшему его Ю. Либиху <sup>1)</sup>. «Если встряхивать совершенно чистый уксуный эфиръ съ хлористымъ кальціемъ», пишетъ онъ—«то растворяется значительное количество его, смѣсь

<sup>1)</sup> Justus von Liebig. Annalen der Pharmacie, 5, 36—37 (1833).



становится сейчасъ-же густой и нацѣло застываетъ въ твердую кристаллическую массу, которая представляетъ изъ себя настоящее химическое соединеніе обоихъ веществъ. Если прибавить сюда нѣсколько капель воды, то соединеніе это тотчасъ-же разлагается и эфиръ снова выдѣляется въ видѣ болѣе легкой жидкости. Это соединеніе, отвѣчающее алкоголятамъ, нельзя никакъ приготовить, пока уксусный эфиръ содержитъ еще хотя бы самые небольшіе слѣды воды; при нагрѣваніи на водяной банѣ отгоняется уксусный эфиръ въ состояніи большой чистоты, безъ того, чтобы соединеніе это плавилось. При прожиманіи между печатной бумагой можно получить соединеніе въ совершенно сухомъ видѣ, на воздухѣ оно разлагается, причемъ испаряется уксусный эфиръ и на его мѣсто становится вода; совершенно же однако оно расплывается лишь черезъ нѣсколько часовъ».

Къ этому обстоятельному описанію можно лишь добавить, что составъ этого соединенія былъ установленъ Алленъ-ле Каню <sup>1)</sup>, давшимъ ему формулу  $C_6H_5O_6CaCl$ , т. е. по современнымъ атомнымъ вѣсамъ  $CaCl_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ . Составъ этотъ опредѣленъ совершенно вѣрно; соединеніе не плавится въ запаянныхъ трубкахъ и почти абсолютно не растворимо въ уксусноэтиловомъ эфирѣ.

Точно такія же соединенія, обладающія всѣми свойствами, помѣщенными Либихомъ, образуетъ хлористый кальцій и съ другими сложными эфирами. Здѣсь я опишу два такихъ соединенія: съ уксуснометиловымъ и муравьиноэтиловымъ эфирами.

Уксуснометиловый эфиръ соединяется съ хлористымъ кальціемъ не такъ жадно, какъ уксусноэтиловый; соединеніе не плавится и почти совершенно не растворяется въ уксуснометиловомъ эфирѣ. Имѣетъ составъ  $CaCl_2 \cdot 2CH_3COOCH_3$ :

0,1058 гр. эфирата потребовали при титрованіи 8,4 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0035024 гр. Cl).

Найдено: Теорія требуетъ для формулы



Cl 27,8%

27,36%.

Муравьиноэтиловый эфиръ очень жадно соединяется съ хлористымъ кальціемъ: при взбалтываніи эфира съ порошкообразнымъ  $CaCl_2$ , масса сильно разогрѣвается и, если было взято достаточно

<sup>1)</sup> I. Allain-le-Canu. Sur une combinaison d'éther acetique et de chlorure de calcium. C. R. 100, 110 (1885).

оля, нацѣло застываетъ по охлажденіи. Свойства его вполне отвѣчаютъ свойствамъ вышеописанныхъ соединеній. Составъ его нелогиченъ:



1.0,1602 гр. потребовали при титрованіи 12,7 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

2.0,1560 гр. потребовали при титрованіи 12,45 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ ,

Найдено:

Теорія требуетъ для формулы

1 2



Cl 27,7°/о 27,9°/о

27,36°/о.

Образуетъ также соединеніе и уксуснопропиловый эфиръ, но лишь очень медленно; не даютъ на холоду при стояніи со сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ соединеній эфиры уксусноизобутиловый, уксусноизоампловый, пропионовомасляно- и изовалериановоэтиловые. Также не замѣтилъ склонности хлористаго кальція давать соединенія съ эфирами бензойной кислоты.

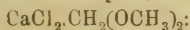
Въ заключеніе надо упомянуть еще о соединеніяхъ, даваемыхъ хлористымъ кальціемъ съ нѣкоторыми простыми эфирами; пока скажу лишь о слѣдующихъ двухъ соединеніяхъ.

Соединеніе хлористаго кальція съ метилалемъ  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  легко образуется при стояніи совершенно сухаго метилаля надъ сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ. Оно обладаетъ всѣми свойствами соединеній  $\text{CaCl}_2$  съ сложными эфирами: водою немедленно разлагается съ выдѣленіемъ метилаля; расплывается быстро на воздухѣ; метилаль легко отгоняется изъ него на водяной банѣ; соединеніе то не плавится и тоже почти совершенно не растворимо въ метилалѣ. Составъ его отвѣчаетъ соединенію одной частицы хлористаго кальція съ одной частицей метилаля:

0,2145 гр. потребовали при титрованіи 23,3 куб. сант. раствора азотно-серебряной соли

Найдено:

Требуется по теоріи для формулы



Cl 38,05°/о

37,91.

Кристаллизуется оно въ маленькихъ иголочкахъ.

Точно такое же соединеніе получено и съ этиловымъ эфиромъ формальдегида.

1) 0,0653 гр. вещества потребовали при титрованіи 6,05 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

2) 0,1780 гр. вещества потребовали при титрованіи 16,8 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

	П а й д е н о:		Требуется по теоріи для формулы
	1	2	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ :
Cl	32,5 <sup>6</sup> / <sub>0</sub>	33,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	32,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Это соединеніе кристаллизуется въ длинныхъ пластинкахъ. Оба эти соединенія еще не были описаны.

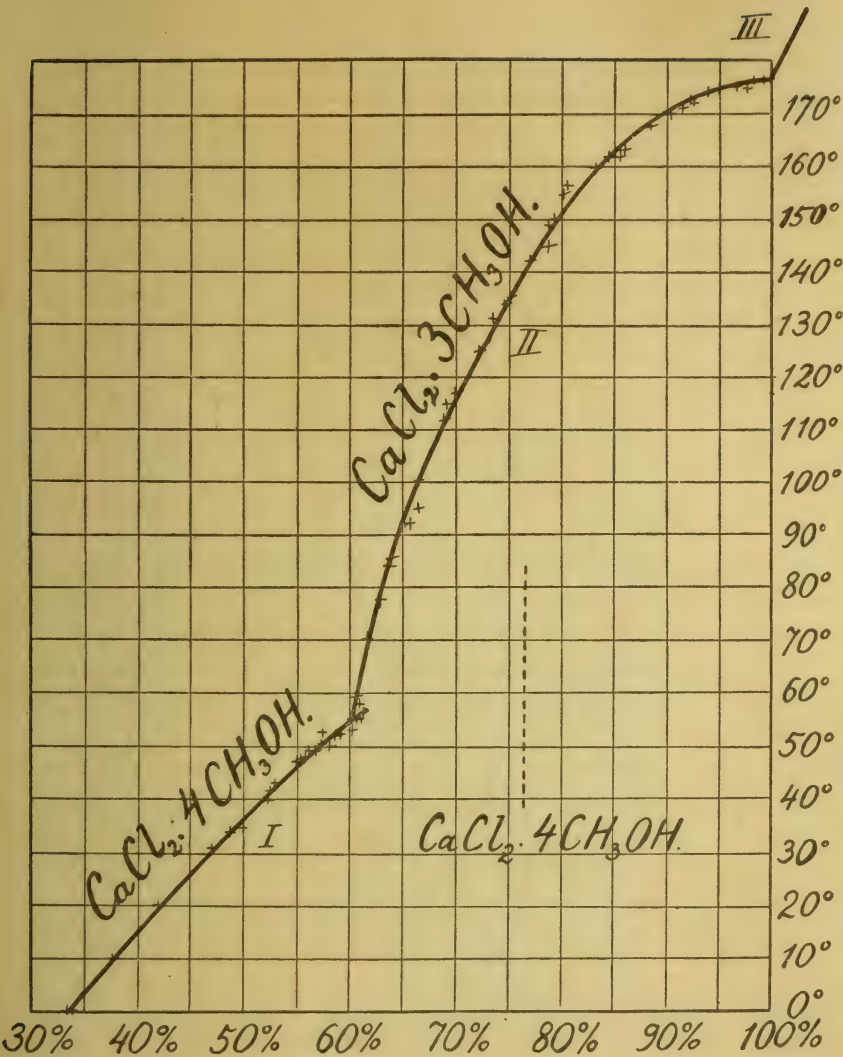
### В ы в о д ы.

1. Кристаллалкоголяты хлористаго кальція. Изслѣдованіе системы метиловаго спирта и хлористаго кальція показало, что система состоитъ изъ трехъ кривыхъ: I кривой растворимости въ метиловомъ спиртѣ соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$ , единственнаго известнаго до сихъ поръ; II—раств. соединенія  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ ; III—раств. соединенія съ еще меньшимъ содержаніемъ метиловаго спирта,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$  разлагается при  $55^\circ$  съ образованіемъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ , плавящагося при  $177^\circ$ . Система  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  изслѣдована отъ  $0^\circ$  до темп. плавленія его при  $97^\circ$ . Кривыя растворимости трехспиртовыхъ соединеній хлористаго кальція въ образующихъ ихъ спиртахъ вполне сходны съ кривыми растворимостей соответствующихъ соединеній бромистаго магнія. Кристаллизуются алкоголяты  $\text{CaCl}_2$  лучше соответствующихъ алкоголятовъ  $\text{MgBr}_2$ . Способность ихъ къ кристаллизаци и темп. плавленія находятся въ зависимости отъ этихъ свойствъ спиртовъ, входящихъ въ составъ алкоголятовъ.

2. Соединенія  $\text{CaCl}_2$  съ одноосновными предѣльными кислотами образуются легко при дѣйствіи сухихъ веществъ, имѣютъ четырехкислотный составъ. Подробно изучена система  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ . Эвтектика лежатъ на  $5,1^\circ$  ниже темп. плавленія уксусной кислоты; кривая растворимости  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ вполне аналогична кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ. Эти соединенія приготовлены впервые.

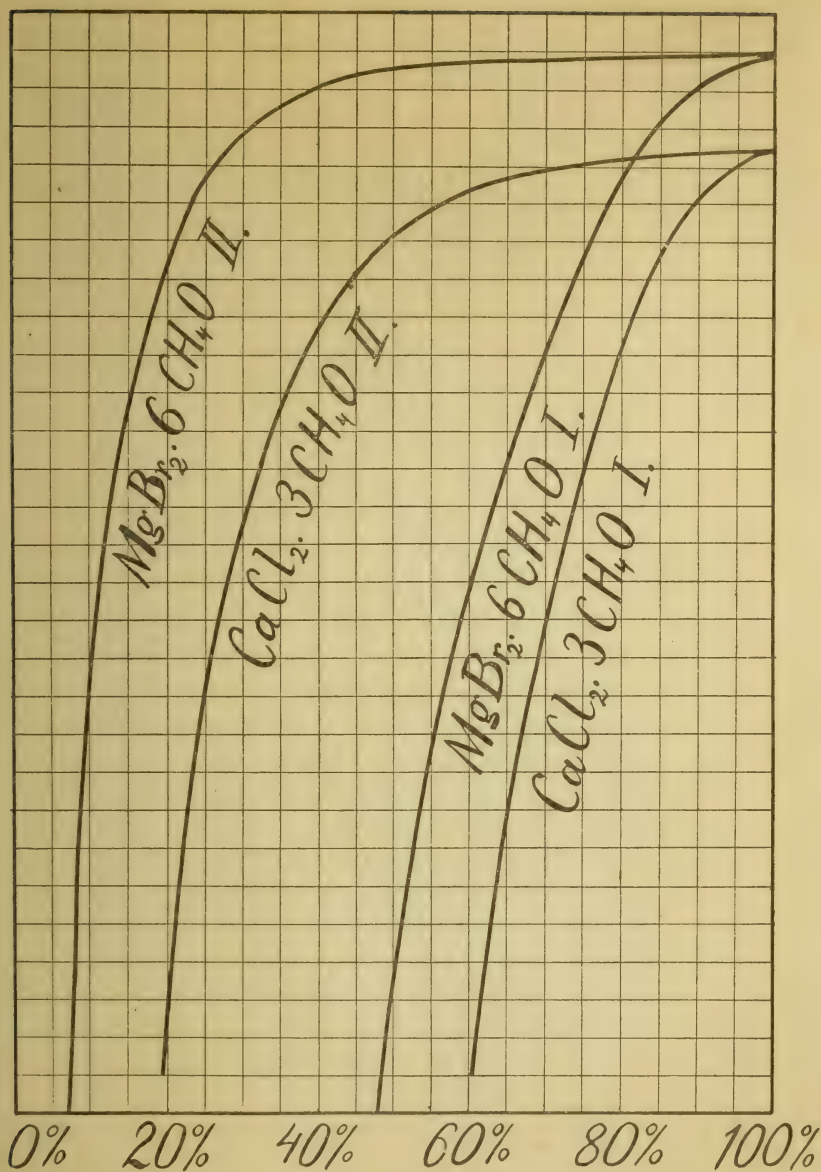
3. Приготовлено нѣсколько новыхъ соединеній хлористаго кальція со сложными и простыми эфирами, а именно: съ муравьино-этиловымъ и уксуснометиловымъ, состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , и съ метилендиметиловымъ (метилалемъ) и метилендиэтиловымъ эфирами формулы  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .





Растворимость хлористаго кальція въ метиловомъ спиртѣ. По ординатамъ даны температуры, по абсциссамъ—составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ CaCl<sub>2</sub>·3CH<sub>3</sub>O.

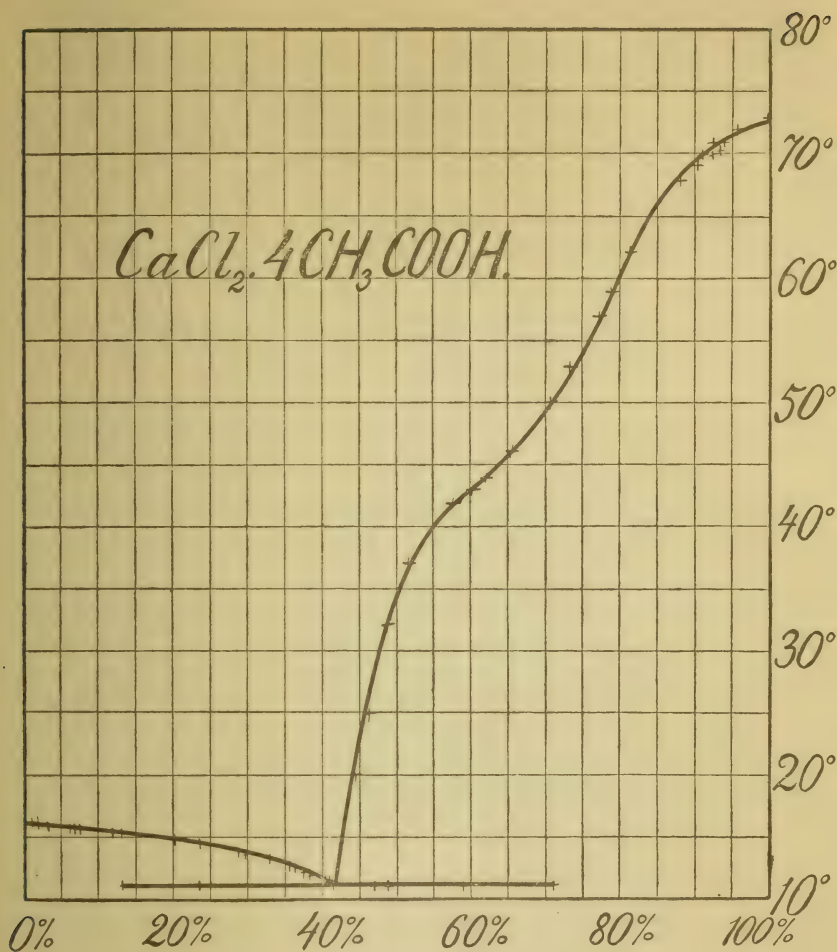
LIBRARY  
OF THE  
[illegible]



Растворимость  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$  и  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_4\text{O}$  въ метиловомъ спиртѣ. Абсциссы даютъ составъ въ процентахъ; кривыя I построены для вѣсовыхъ процентовъ, кривыя II — для молекулярныхъ процентовъ.



LIBRARY  
OF THE  
PRESIDENT OF THE UNITED STATES



Система уксусная кислота— $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ . По ординатамъ нанесена температура, по абсциссамъ—составъ въ вѣсовыхъ процентахъ  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$

LIBRARY  
OF THE  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY



## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ

## ПРОТОКОЛЬ

ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

7 сентября 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель сообщаетъ, что по заявленію казначея на изданіе 4-хъ выпусковъ журнала израсходованы всѣ поступившія въ кассу Отдѣленія средства, а также 769 р., полученные отъ продажи %% бумагъ (см. протоколъ 11 мая с. г.); сверхъ того, имѣется болѣе, чѣмъ на 1000 р. неоплаченныхъ счетовъ; между тѣмъ въ настоящее время за гг. членами Отдѣленія числится 2300 р. недоимки за 1905—1906 гг. Предсѣдатель покорнѣйше проситъ гг. членовъ Отдѣленія поспѣшить съ уплатою членскихъ взносов.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Е. С. Пржевальскій и Г. Л. Стадниковъ, предложенные въ засѣданіи 27 апрѣля 1906 г.

Въ члены Общества по Отдѣленію Химіи

предлагаются:

предлагаютъ:

Николай Николаевичъ Вознесенскій, инженеръ-технологъ, Docteur ès sciences.

Ю. С. Залькиндъ, А. Е. Порай-Кошицъ, Ж. И. Юичъ.

Владиміръ Петровичъ Неѣловъ.

На основаніи постановленія Отдѣленія Химіи отъ 7-го января 1899 года произведены выборы въ комиссію для предложенія кандидатовъ на малую премію имени А. М. Бутлерова.

Избранными оказались: А. И. Горбовъ, Н. С. Курнаковъ, Н. А. Меншуткинъ, В. Е. Тищенко и А. Е. Фаворскій.

Кандидатами къ нимъ: А. А. Байковъ, В. Н. Ипатьевъ, Д. П. Коноваловъ и А. А. Яковкинъ.

Въ бібліотеку отдѣленія за іюнь, іюль и августъ поступили слѣдующія книги:

Богородскій, В. Синтезъ сѣрнистыхъ соединеній мышьяка; ихъ кривыя плавленія и превращенія. Юрьевъ. 1906 г.

Гемиліанъ, В. Руководство къ изслѣдованію воды, оцѣнка ея пригодности и способы ея очищенія. Для техникувъ, врачей, фармацевтовъ и студентовъ. Варшава. 1906 г.

Записки Императорскаго Харьковскаго Университета. 1905: 2 и 1906: 1. Харьковъ. 1906 г.

Ижевскій, В. Зависаніе доменной шихты. Глава IV. Критика рецензіи проф. М. А. Павлова. Харьковъ. 1906 г.

Извѣстія Императорскаго Лѣсного Института. Выпускъ XIV. С.-Петербургъ. 1906 г.

Лидовъ, А. Химическій контроль топокъ. Москва. 1906 г.

Меншуткинъ, Б. Объ эфиратахъ галоидныхъ соединеній магнія. Ст. 6, 7, 8, 9. С.-Петербургъ. 1906 г.

Меншуткинъ, Б. О нѣкоторыхъ молекулярныхъ соединеніяхъ хлористаго кальція. С.-Петербургъ. 1906 г.

Наблюденія метеорологической обсерваторіи Императорскаго Лѣсного Института въ С.-Петербургѣ за 1904 г. Приложение къ XIV выпуску Извѣстій. С.-Петербургъ. 1905 г.

Русская бібліографія по естествознанію и математикѣ, составленная состоящимъ при Императорской Академіи Наукъ С.-Петербургскимъ бюро международной бібліографіи. Томъ 2 (1901—1902). С.-Петербургъ. 1906 г.

Сборникъ за народни умотворенія, наука и книжнина. Книга XXI. София. 1905 г.

Трудове на Българското природоизпитателно дружество. Книга 3. София. 1906 г.

Указатель литературы, относящейся къ важнѣйшимъ вопросамъ текущей жизни. С.-Петербургъ. 1905 г.

Харичковъ, К. Опредѣленіе смолы въ нефти, мазутѣ и др. нефтяныхъ продуктахъ. 1905 г.

Харичковъ, К. Данныя о вліяніи минеральныхъ источниковъ на составъ соляной массы рѣкъ и о естественномъ фильтрованіи.

Щербаковъ, М. Старѣіе вина. Матеріалы къ его изученію. Кишиневъ. 1906 г.

Andrew, N. Meldrum. Avogadro and Dalton. The Standing in chemistry of their Hypotheses. Edinburgh. 1906.

Christensen, A. Om chionoalkaloidernes forhold til chlor. Kopenhagen. 1906.

Menschutkin, Boris. Ueber die Aetherate des Brom- und Jodmagnesiums. I Abhandlung: über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums. 1906.

Revista da Sociedade de Scientifica de São Paulo. № 3—4. S.-Paulo. 1906.

Schwedoff. Th. Ballistische Theorie der Funkenentladung; die Schlagweite. Leipzig. 1906.

Smičiklas Tade. Naczt Života i djela biskupa J. J. Strossmayera i zabrani njegovi spisi: gavori, raspravi; okružnice. U Zagrebu. 1906.

The Rumford Fund of the American Academy of Arts and Sciences. Boston. 1905.

Tschitschibabin, A. Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Aethoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Althoxyakrylsäuren. Leipzig. 1906.

## 110. О молекулярныхъ соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія.

*Б. Н. Меншуткина.*

(Получено 30 августа).

Докладчикъ приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ.

Способность молекулярныхъ соединеній къ кристаллизаціи находится въ тѣсной зависимости отъ этой способности органическаго вещества, входящаго въ составъ молекулярнаго соединенія.

Температуры плавленія молекулярныхъ соединеній, содержащихъ члены гомологическаго ряда органическихъ веществъ, измѣняются въ томъ-же порядкѣ, какъ и темп. плавленія этихъ гомо-



логовъ, т. е. содержащіе четное число атомовъ углерода плавятся выше, нечетное—ниже.

Одни органическія вещества могутъ нацѣло вытѣснять другія изъ молекулярныхъ соединеній, и сами становятся на мѣсто вытѣсненныхъ; это показываетъ на различную прочность связи органическихъ веществъ съ галоидною солью магнія.

Прочность связи органическихъ веществъ въ молекулярныхъ соединеніяхъ измѣняется въ широкихъ предѣлахъ въ зависимости главнымъ образомъ отъ химической функціи органическаго вещества; наиболѣе прочны молекулярныя соединенія съ содержащими гидроксильную группу органическими веществами.

Способность давать продукты соединенія съ органическими веществами наиболѣе развита у галоидныхъ соединеній 3, 4 и 5 группъ системы Д. И. Менделѣева.

Формулы эфиратовъ и другихъ аналогичныхъ молекулярныхъ соединеній, построенныя по обычнымъ схемамъ съ принятіемъ повышенной атомности въ некоторыхъ элементахъ, не объясняютъ удовлетворительно свойствъ этихъ соединеній.

Въ настоящее время координаціонныя формулы А. Вернера выражаютъ лучше другихъ изученныя свойства молекулярныхъ соединеній.

Слѣдуетъ ожидать полученія огромной массы еще не приготовленныхъ молекулярныхъ соединеній неорганическихъ солей съ органическими веществами.

Развитіе всѣхъ намѣченныхъ положеній будетъ сдѣлано въ подробной статьѣ.

## 111. Полученіе галоидмагнійацетиленовъ и синтезы при помощи ихъ. Ж. И. Юцма.

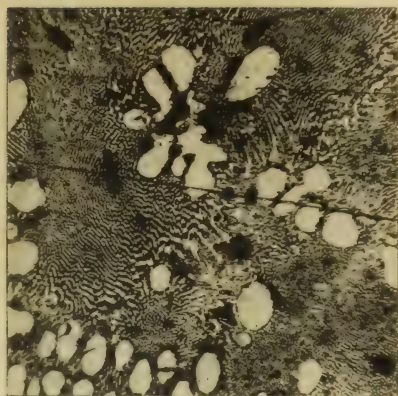
(Получено 3-го сентября).

А) Кромѣ опубликованныхъ ранѣе галоидмагнійорганическихъ соединеній съ предѣльными радикалами, на которыхъ было изслѣдовано дѣйствіе ацетилена и однозамѣщенныхъ ацетиленовъ, мною изучены еще слѣдующія: іодмагнійметиль, іодмагнійэтиль, іодмагнійизобутиль, іодмагнійамиль; броммагнійпропиль, -изобутиль, -изоамиль и -бензиль; третичный хлормагнійбутиль и хлормагнійбензиль. Всѣ перечисленныя галоидмагнійорганическія соединенія



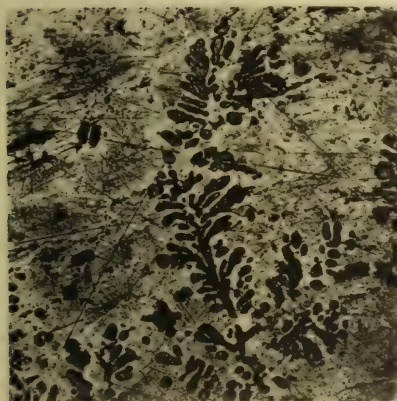
Увел. 150.

29% мол.  $K_2CrO_4$



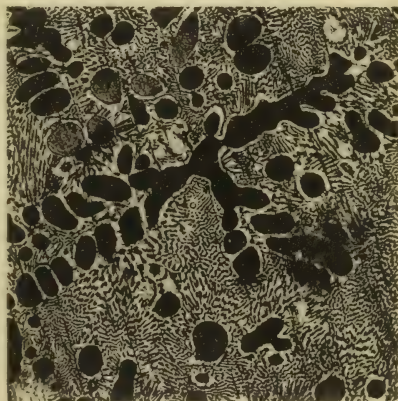
Увел. 150.

38% мол.  $K_2CrO_4$



Увел. 150.

50% мол.  $K_2Cr_2O_7$



Увел. 95.

65% мол.  $AgCl$

Къ статья С.ф. Жемчужнаго.

THE  
OF THE  
ILLINOIS



легко вступаютъ въ реакцію съ однозамѣщенными ацетиленами и ацетиленомъ, образуя при этомъ соотвѣтствующіе предѣльные углеводороды и галогидмагнійорганическія соединенія, содержащія въ своемъ составѣ ацетиленовую связь.

Иод- и броммагнійорганическія соединенія съ ацетиленовой связью представляютъ тяжелыя, густыя жидкости, не кристаллизующіяся при стояніи. Исключеніе составляетъ дибромдимагнійацетиленъ. Хлормагнійацетиленовыя соединенія при полученіи выделяются изъ эфирнаго раствора въ видѣ мелкихъ бѣлыхъ кристалловъ.

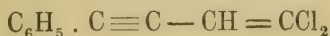
Всѣ вышеуказанныя галогидмагнійацетиленовыя соединенія въ закрытыхъ сосудахъ сохраняются почти безъ измѣненія.

В) При помощи галогидмагнійацетиленовъ, какъ было уже сказано въ предыдущихъ моихъ сообщеніяхъ, *можно произвести почти всѣ аналогичныя реакціи и синтезы*, которые имѣютъ мѣсто при дѣйствіи извѣстныхъ уже цинк- и магнійорганическихъ соединеній. Высказанная мною мысль уже въ достаточной мѣрѣ подтверждена экспериментальными данными. Но возможность синтезировать при помощи ихъ самыя разнообразныя, неизвѣстныя или мало изученныя органическія вещества даетъ возможность продолжать заниматься ими съ большимъ интересомъ. Въ настоящее время въ нашей лабораторіи произведенъ рядъ синтезовъ. О нѣкоторыхъ синтезахъ будетъ доложено въ этомъ засѣданіи.

## 112. Дѣйствіе цинковыхъ стружекъ на спиртовой растворъ уксуснаго эфира хлоральфенилацетилена. Ж. И. Іоуичи.

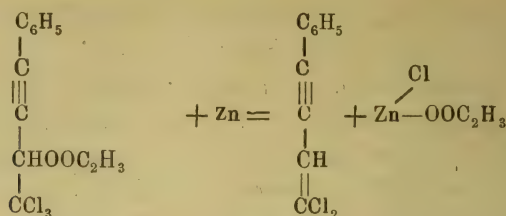
(Получено 3-го сентября).

При дѣйствіи цинковыхъ стружекъ на указанный эфиръ хлоральфенилацетилена полученъ дихлоруглеводородъ:



съ т. к. 141—142° при 21 мм.;  $d_4^0 = 1,2228$ ;  $d_4^{20} = 1,20958$ . Молекулярная рефракція 57,71, по теоріи надо 50,82.

Образованіе дихлоруглеводорода можно представить слѣдующимъ уравненіемъ:



Углеводородъ при дѣйствіи брома даетъ кристаллическое вещество съ темп. пл.  $86^\circ$ .

### 113. Полученіе броммагнійизопропилацетилена и синтезы при помощи его.

*Студ. М. Н. Калинина.*

(Получено 8 сентября).

Въ 1902 г. было высказано Ж. И. Юцичемъ предположеніе, что магнійорганическія соединенія съ ацетиленовою связью не только существуютъ, не только прочны, но и способны вступать въ реакцію аналогично магнійорганическимъ соединеніямъ съ предѣльными радикалами. Для подтвержденія этой мысли имъ былъ произведенъ цѣлый рядъ синтезовъ, которые доказали правильность подобнаго предположенія. Также и данная работа имѣла свою цѣль съ одной стороны получить экспериментальнымъ путемъ данныя, которыя бы подтвердили указанную выше мысль, а съ другой стороны ожидаемая при реакціи вещества должны представлять большой интересъ.

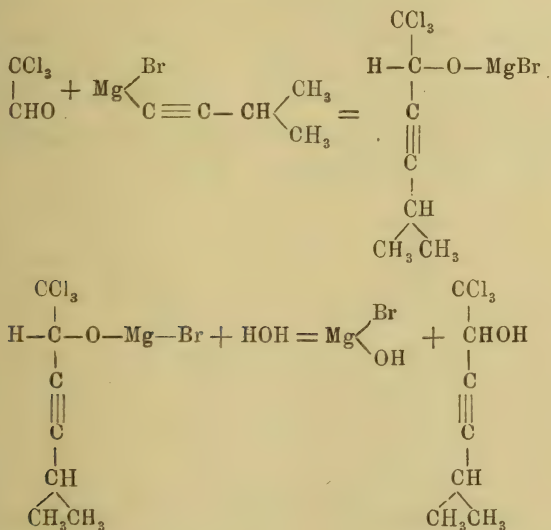
Ж. И. Юцичемъ было предложено мнѣ получить броммагнійизопропилацетиленъ. Исходнымъ веществомъ былъ амиловый спиртъ, отъ котораго я перешелъ (по Ипатьеву) къ амиленамъ, т. е. къ изопропилэтилену и несимметрическому метилэтилену, а отъ нихъ къ соотвѣствующимъ бромюрамъ. Отъ бромюровъ при дѣйствіи спиртоваго КНО я перешелъ къ изопропилацетилену. При дѣйствіи же на изопропилацетиленъ магнійброммоноэтила въ эфирномъ растворѣ и былъ полученъ броммагнійизопропилацетиленъ, при помощи котораго были произведены слѣдующіе синтезы.

1. Синтезъ трихлорметилизопропилацетиленкарбинола.

Изъ 261 гр. эфирнаго раствора броммагнійизопропилацетилена (содержащаго въ себѣ около 51 гр. изопропилацетилена) и 100 гр. хлораля, послѣ разложенія водою продукта реакціи и перегонки, было получено 109 гр. вещества съ т. кип.  $118^{\circ}$  при 20 мм. Это вещество представляетъ собою безцвѣтную жидкость, обладающую характернымъ запахомъ, и по способности холодить напоминаетъ ментолъ.

$d_4^0 = 1,29163$ ;  $d_4^{20} = 1,26968$ ;  $i = 39^{\circ}, 23'$ ;  $n_D^{20} = 1,492705$ ;  $M_D = 49,30$ ; *надо по теоріи 48,25*.

Изъ данныхъ полнаго анализа слѣдуетъ, что полученное вещество есть трихлорметилизопропилацетиленкарбиноль, образование котораго можно представить слѣдующей реакціею:



Чтобы доказать присутствіе гидроксильной группы въ трихлорметилизопропилацетиленкарбинолѣ былъ полученъ уксусный эфиръ его, т. е.  $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OOC}_2\text{H}_5)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . Изъ 51 гр. трихлорметилизопропилацетиленкарбинола и 72 гр. уксуснаго ангидрида получено около 50 гр. этого эфира. Данный эфиръ есть безцвѣтная жидкость съ т. к.  $124^{\circ}$  при 20 мм.;  $d_4^0 = 1,2466$ ;  $d_4^{20} = 1,22358$ ;  $i = 42^{\circ}43'$ ;  $n_D^{20} = 1,473296$ ;  $M_D = 58,844$ ; по теоріи 57,12.



Сдѣланъ былъ полный анализъ, который далъ удовлетворительные результаты.

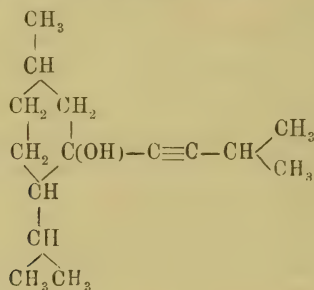
## II. Синтезъ фенилизопропилацетиленкарбинола.

Изъ 78 гр. эфирнаго раствора магнійбромизопропилацетилена (содержащаго въ себѣ около 15,3 изопропилацетилена) и 22 гр., бензойнаго алдегида послѣ разложенія водою продукта реакціи и перегонки было получено 25 гр. фенилизопропилацетиленкарбинола. т. е.  $C_6H_5-CHON-CH\equiv C-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . Полученный спиртъ есть безцвѣтная жидкость съ т. к.  $152^\circ$  при 20 мм.;  $d_4^0 = 1,00669$ ;  $d_4^{20} = 0,99183$ ;  $i = 32^\circ 44'$ ;  $n_D^{20} = 1,52918$ ;  $M_D = 54,121$ ; по теоріи надо 53,80.

Вещество было проанализовано.

## III. Синтезъ ментонизопропилацетилена.

Изъ 78 гр. эфирнаго раствора броммагнійизопропилацетилена (содержащаго въ себѣ 15,3 изопропилацетилена) и 30 гр. ментона получено было 34 гр. третичнаго спирта:



Этотъ спиртъ—безцвѣтная жидкость съ пріятнымъ запахомъ и съ т. к.  $140^\circ$  при 19 мм.;  $d_4^0 = 0,91380$ ;  $d_4^{20} = 0,89801$ ;  $i = 42^\circ 55'$ ;  $n_D^{20} = 1,47212$ ;  $M_D = 69,23$ ; надо по теоріи 68,48.

Вещество проанализовано.

## IV. Синтезъ іодизопропилацетилена.

Изъ 27 гр. эфирнаго раствора магнійбромизопропилацетилена (содержащаго въ себѣ 5,2 изопропилацетилена) и 20 гр. іода, рас-

тертаго въ порошокъ, послѣ разложенія водою продукта реакціи и перегонки было получено около 10 гр. іодизопропилацетиленна, т. е.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{I})\text{C}\equiv\text{CJ}$ . Полученный іодюръ есть безцвѣтная жидкость съ т. к.  $50^\circ - 51^\circ$  при 25 мм.; обладаетъ весьма непріятнымъ запахомъ.

$d_4^0 = 1,6663$ ;  $d_4^{20} = 1,6305$ ;  $i = 35^\circ 10'$ ;  $n_D^{20} = 1,51626$ ;  
 $M_D = 35,616$ ; надо по теоріи 35,78.

Сдѣланъ былъ полный анализъ іодюра; результаты удовлетворительные.

#### V. Синтезъ хлоргеитинилэтиловаго эфира.

Изъ 78 гр. броммагнійизопрпилацетиленна (содержащаго 15,3 гр. изопрпилацетиленна) и 30 гр. дихлорэфира послѣ разложенія водою и перегонки получилось около 20 гр. вещества съ т. к.  $87^\circ$  при 19 мм. Этотъ эфиръ представляетъ собою слабо окрашенную въ желтый цвѣтъ жидкость съ характернымъ запахомъ.

$d_0^4 = 0,98096$ ;  $d_4^{20} = 0,9608$ ;  $i = 46^\circ 57'$ ;  $n_D^{20} = 1,44803$ ;  
 $M_D = 48,622$ ; по теоріи 48,085.

Анализъ былъ сдѣланъ на галоидъ.

#### VI. Синтезъ дивизопропилацетиленкарбинола?

Продуктъ дѣйствія 78 гр. броммагнійизопрпилацетиленна (содержащій въ себѣ 15,3 гр. изопрпилацетиленна) и 16 гр. этилмуравьиного эфира послѣ разложенія водою перегонялся при 20 мм. давленія. При этомъ фракція отъ  $105^\circ - 130^\circ$  по охлажденіи представляла собою смѣсь выдѣлившихся кристалловъ и жидкости. Кристаллы были отдѣлены и кристаллизовались изъ эфира въ длинныхъ тонкихъ иглахъ. Плавятся они при  $54,5^\circ - 55,5^\circ$ , вновь застываютъ около  $53^\circ$ . Это вещество пока ближе не изслѣдовано.

#### VII. Синтезъ изопрпилацетиленкарбоновой кислоты.

При дѣйствіи тока сухого углекислаго газа на броммагнійизопрпилацетиленъ получилась изопрпилацетиленкарбоновая кислота

синтезированная проф. Фаворскимъ <sup>1)</sup>. Т. пл. 39°. Анализъ далъ удовлетворительный результатъ.

# 114. Синтезъ и превращеніе трихлор-метил-м-ксилилкарбинола. Э. Х. Фриц-мана.

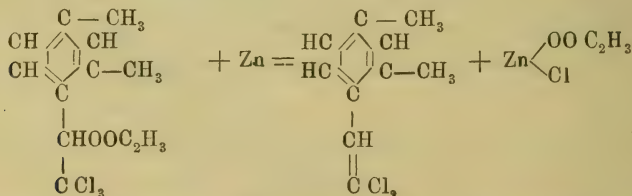
(Получено 3-го сентября).

Трихлороспиртъ полученъ синтетически посредствомъ магній-органическаго соединенія изъ 4-бромксилола и изъ хлораля. Сдѣланъ анализъ. Темп. кип. 158°—160° при 11 мм.; уд. вѣсъ  $d_0^0 = 1,3437$ ;  $d_0^{20} = 1,3258$ ; густая жидкость желтаго цвѣта. Для доказательства строенія трихлороспиртъ нагрѣвался съ 10 об. воды въ запаянной трубкѣ до 200° въ теченіе 10 час., причемъ получено: 1,3-диметилбензойный альдегидъ и м-ксилилоксипусная кислота съ т. пл. 103°,5.

Уксуснокислый эфиръ полученъ изъ трихлороспирта и хлоруксуснаго ангидрида при нагрѣваніи на водяной банѣ. Темп. кип. 164°—165° при 12 мм. Получается въ видѣ густой жидкости зеленовато-желтаго оттѣнка, при охлажденіи кристаллизующейся.

Несимметрическій м-диметил- $\alpha$ -дихлорстироль полученъ по способу Юича дѣйствіемъ цинковыхъ стружекъ на спиртовый растворъ уксуснаго эфира трихлороспирта. Реакція противъ обыкновенія шла не энергично, такъ что приходилось нагрѣвать до 100° въ теченіе 10 час. Полученный  $\alpha$ -дихлорэтиленовый углеводородъ представляетъ болѣе подвижную жидкость, свѣтло-желтаго цвѣта; темп. кип. 124°—127° при 15 мм.; уд. в.  $d_0^0 = 1,171$   
 $d_0^{20} = 1,1531$ . Молекулярная рефракція  $M_D = 56,703$  (теор. 54,86).

Образованіе его слѣдующее:



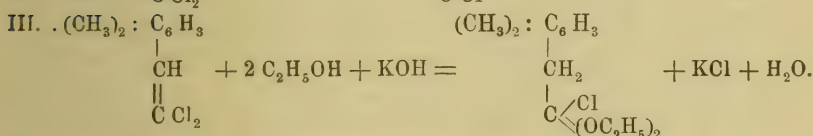
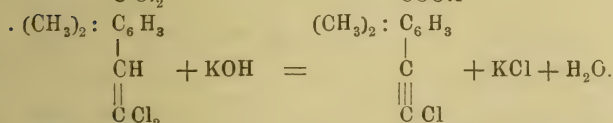
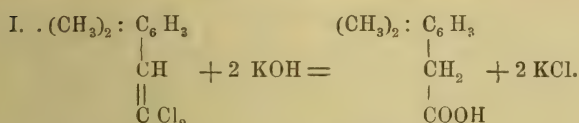
Такъ какъ извѣстно, что хлористый бензилиденъ при нагрѣ-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 19, 558.

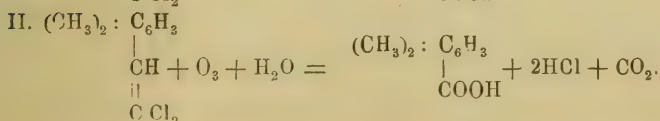
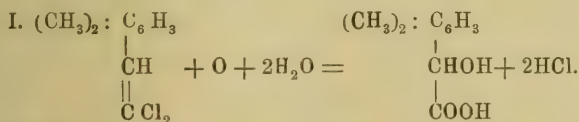


ваніи съ редуцированной мѣдью уплотняется въ этиленовый углеводородъ, а бензотрихлоридъ—въ дифенилацетиленъ, то была сдѣлана попытка вызвать уплотненіе и *м*-диметил- $\alpha$ -дихлорстирола. Для этого въ одну трубку запаивался эфирный растворъ углеводорода съ редуцированной мѣдью, а въ другую—съ порошкомъ металлическаго магнія; обѣ трубки нагрѣвались въ теченіе 5 часовъ до  $180^{\circ}$ — $190^{\circ}$ ; послѣ этого прибавлено немного іода и нагрѣваніе доведено до  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$  въ теченіе 5 час. Въ обоихъ случаяхъ реакція не пошла.

Для опредѣленія строенія углеводорода была изучена реакція спиртоваго ѣдкаго кали и окисленіе хамелеономъ. Углеводородъ нагрѣвался съ спиртовымъ ѣдкимъ кали на водяной банѣ до  $100^{\circ}$  въ теченіе 5 час. Аналогично Нефу, получившему при этой реакціи изъ  $\omega$ -дихлорстирола фенилуксусную кислоту, хлорфенилацетиленъ и фенилхлорвинилэтиловый эфиръ, и здѣсь получено въ результатѣ 3 продукта реакціи: *м*-ксилилуксусная кислота, хлордиметилфенилацетиленъ и этиловый ацеталь *м*-ксилил- $\alpha$ -хлоруксуснаго алдегида. Реакція выражается такъ:



При окисленіи хамелеономъ *м*-диметил- $\alpha$ -дихлорстирола получены: *м*-ксилилоксиуксусная кислота т. пл.  $103^{\circ}$  и ксилитовая съ т. пл.  $127^{\circ}$ — $128^{\circ}$ . Реакція такая:



Такимъ образомъ видно, что дѣйствіе цинка на уксусный эфиръ трихлорметил-м-ксилилкарбинола, реакція съ Cu и Mg на несимм. м-диметил- $\alpha$ -дихлорстироль и дѣйствіе спиртоваго ѣдкаго кали на этотъ углеводородъ идутъ туго въ отношеніи отщепленія Cl. Очевидно атомы хлора въ этихъ соединеніяхъ связаны очень прочно, вѣроятно, отчасти вслѣдствіе накопленія метильныхъ группъ и присутствія двойной связи, отчасти вслѣдствіе того, что электроотрицательная ксилильная группа не находится въ непосредственной близости къ Cl.

### 115. Изоморфныя смѣшенія мѣди съ золотомъ. Электропроводность твердыхъ металлическихъ растворовъ.

*Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнаго.*

(Получено 3 сентября).

По даннымъ Робертсъ-Остена и К. Розе <sup>1)</sup> золото съ мѣдью образуетъ изоморфныя смѣси съ разрывомъ сплошности между 18 и 73% вѣс. Cu. Диаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ линій, которыя сходятся въ эвтектической точкѣ, лежащей при 905° и 18% вѣс. Cu (40, 5% ат. Cu). Но нахожденіе эвтектики нельзя было считать вполне установленнымъ для этихъ сплавовъ. Наши наблюденія съ регистрирующимъ приборомъ показываютъ несомнѣнно, что оба названные металлы способны давать изоморфныя смѣшенія во всѣхъ пропорціяхъ. Кривыя охлажденія для всѣхъ сплавовъ имѣютъ форму, характерную для твердыхъ растворовъ, и лишены всякихъ указаній на вторичныя остановки, которыя могли бы свидѣтельствовать о существованіи эвтектической точки.

Данныя для начала затвердѣванія приведены въ слѣдующей таблицѣ (см. слѣд. страницу).

Кривая плавкости представляется въ видѣ непрерывной линіи съ температурнымъ минимумомъ при 884° (40, 5% ат. Cu). Микроскопическое изученіе шлифовъ, протравленныхъ смѣсью хлорнаго желѣза съ соляной кислотой, обнаруживаетъ картину кристаллизаци, принадлежащую непрерывному ряду твердыхъ растворовъ (однородныя зерна безъ промежуточнаго вещества).

<sup>1)</sup> Proceed. of the Royal Society of London. Vol. 67, 165 (1900).

Атом. % Cu	Начало затвердѣ- ванія.	Атом. % Cu	Начало затвердѣ- ванія.
0,00 (Au).	1063°	43,66	886°
5,00	1084	57,06	900
15,00	978	75,00	942
25,00	934	87,45	1018
34,07	890	95,00	1056
40,50	884	100,00	1084

Существованіе изоморфной смѣси во всѣхъ пропорціяхъ находить себѣ также подтвержденіе въ извѣстныхъ изслѣдованіяхъ Матисена надъ электропроводностью металлическихъ сплавовъ. Для системы Cu—Au измѣненія электропроводности въ функции состава выражаются непрерывной кривой съ характернымъ минимумомъ.

Аналогичныя діаграммы электропроводности по Матисену, Фейснеру и Никольсу свойственны и другимъ сплавамъ, для которыхъ термическое и микрографическое изслѣдованіе устанавливаетъ изоморфныя смѣшенія во всѣхъ пропорціяхъ, какъ это наблюдается, напр. для сплавовъ серебра съ золотомъ (Готье, Робертсъ-Остенъ), мѣди съ никкелемъ (Курнаковъ и Жемчужный) и марганцемъ (Жемчужный, Уразовъ и Рыковскій). Двойныя системы, обладающія разрывомъ въ концентраціи твердыхъ растворовъ, должны имѣть діаграмму электропроводности, составленную изъ трехъ вѣтвей. Двѣ нисходящихъ боковыхъ вѣтви опредѣляютъ пониженіе электропроводности обоихъ металловъ въ зависимости отъ состава образующихся твердыхъ растворовъ. Средній участокъ является въ видѣ прямой линіи, изображающей измѣненія электропроводности механической смѣси двухъ твердыхъ растворовъ предѣльной концентраціи, изъ которыхъ состоитъ застывшій сплавъ въ области разрыва.

Такой случай мы наблюдаемъ въ системѣ мѣдь-кобальтъ. По наблюденіямъ Н. Константинова, Г. Уразова и А. Рыковского въ діаграммѣ плавкости названныхъ сплавовъ имѣется переходная точка, соответствующая 6,0% ат. Со и температурѣ 1110°; она



опредѣляетъ разрывъ въ концентраціи твердыхъ растворовъ между 6,5 и 85% ат. Со. Въ согласіи съ этимъ находятся данныя Рейхардта <sup>1)</sup> относительно электропроводности и температурнаго коэффициента мѣднокобальтовыхъ сплавовъ.

## 116. Сплавы марганца съ мѣдью и никелемъ. С. Ф. Жемчужнаго и студентовъ Г. Г. Уразова и А. Е. Рыковского.

(Получено 3 сентября).

Изученіе сплавовъ мѣди, никкеля и марганца имѣетъ цѣлью выяснитъ вопросъ о природѣ цѣлаго ряда сплавовъ, имѣющихъ большое распространеніе въ технику, какъ, напр., марганцовистая мѣдь, константанъ, манганинъ.

Изслѣдованіе сплавовъ мѣди съ никкелемъ (Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный) выясняетъ природу константана. Было показано, что мѣдь съ никкелемъ даютъ цѣлый рядъ непрерывныхъ твердыхъ растворовъ.

Такіе же результаты получаются и для системъ  $Cu + Mn$  и  $Ni + Mn$ , и такимъ образомъ можетъ быть выяснена природа манганина, представляющаго изъ себя сплавы  $Cu$ ,  $Mn$  и  $Ni$ .

Изслѣдованія эти приводятъ къ заключенію о той важной роли, которую играютъ твердые растворы въ сплавахъ, примѣняемыхъ въ технику: ими обуславливаются въ большей или меньшей мѣрѣ тѣ свойства (твердость, сопротивленіе разрыву, удлинненіе), которыя дѣлаютъ эти сплавы столь цѣнными.

Съ другой стороны такія свойства, какъ измѣненіе электропроводности, также находятся въ зависимости отъ существованія твердыхъ растворовъ, примѣромъ чего могутъ служить константанъ, манганинъ и др. сплавы, идущіе на изготовленіе реостатовъ.

Исходными матеріалами для полученія сплавовъ служатъ электролитическая мѣдь, электролитическій никкель и марганецъ отъ Кальбаума, полученный по способу Гольдшмидта.

Процессъ плавленія производился въ криптольных печахъ въ магнетитовыхъ тигляхъ. Для предохраненія отъ окисленія плавленіе велось въ атмосферѣ водорода, полученные сплавы тѣмъ не менѣе подвергались анализу.

<sup>1)</sup> Reichardt, Drude's Annalen der Physik. 6, 832 (1901).

Діаграммы плавкости этихъ системъ представляютъ изъ себя непрерывныя вогнутыя кривыя линіи, имѣющія минимумъ при 33,5% ат. Mn (868°) для сплавовъ Mn + Cu и при 56% ат. Mn (1030°) для системы Ni + Mn.

### Температуры плавленія.

Cu + Mn			Ni + Mn		
Cu	•	•	Ni	•	•
2,51 % ат. Mn	1071°		7,15 % ат. Mn	1438	
5,48 • • •	1050°		9,00 • • •	1425	
9,75 • • •	1005		14,81 • • •	1375	
12,50 • • •	994		20,50 • • •	1316	
16,85 • • •	942		22,90 • • •	1288	
21,35 • • •	919		30,68 • • •	1225	
23,51 • • •	892		39,80 • • •	1112	
27,30 • • •	880		42,00 • • •	1093	
30,25 • • •	870		51,55 • • •	1035	
38,76 • • •	877		52,10 • • •	1033	
48,00 • • •	918		57,15 • • •	1031	
57,75 • • •	992		60,00 • • •	1033	
72,70 • • •	1091		71,23 • • •	1087	
77,80 • • •	1122		83,60 • • •	1146	
87,70 • • •	1185		88,75 • • •	1189	
93,00 • • •	1228		Mn	• • •	1261
95,50 • • •	1243.				
Mn	• • •	1261.			

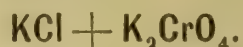
Кривыя охлажденія имѣютъ только одну остановку и затвердѣніе происходитъ въ нѣкоторомъ интервалѣ температуръ. Такой видъ кривыхъ охлажденія указываетъ на существованіе твердыхъ растворовъ. Микроструктура сплавовъ подтверждаетъ такого рода заключеніе. Въ шлифахъ видны зерна кристалловъ, окруженные порочками, причемъ наблюдается болѣе или менѣе постепенный переходъ въ строеніи зеренъ, начиная отъ центра къ ихъ периферіи.

Изъ сопоставленія данныхъ діаграммъ плавкости и микроструктуры слѣдуетъ заключить, что системы Cu + Mn и Ni + Mn образуютъ рядъ твердыхъ растворовъ по III типу Розебома, когда непрерывная кривая твердыхъ растворовъ имѣетъ минимумъ.

# 117. Сплавы хлористаго калия съ $K_2CrO_4$ , $K_2Cr_2O_7$ и $AgCl$ . С. Ф. Жемчужнаго.

(Получено 3 сентября).

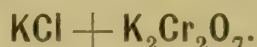
Настоящая работа имѣетъ цѣлью примѣнить къ изученію соляныхъ сплавовъ, кромѣ метода плавкости, также и микроструктуру. Для этой цѣли были выбраны пары  $KCl + K_2CrO_4$ ;  $KCl + K_2Cr_2O_7$ , въ которыхъ одинъ компонентъ окрашенъ, и  $KCl + AgCl$ , изъ которыхъ  $AgCl$  нерастворимъ въ водѣ.



Діаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересекающихся въ эвтектической точкѣ при  $658^\circ$ , отвѣчающей составу 31,5% мол.  $K_2CrO_4$  (68,5 мол.  $KCl$ ).

Изъ разсмотрѣнія кривыхъ охлажденія вытекаетъ, что со стороны  $KCl$  не образуется твердыхъ растворовъ, тогда какъ со стороны  $K_2CrO_4$  образуются твердые растворы съ предѣльной концентраціей около 4% мол.  $KCl$ . Кривая охлажденія чистой  $K_2CrO_4$  даетъ двѣ остановки: 1-я отвѣчаетъ кристаллизациі  $K_2CrO_4$  при  $984^\circ$ , 2-я—переходу соли во вторую модификацію при  $679^\circ$ . Этотъ переходъ обусловливаетъ измѣненіе цвѣта при нагрѣваніи соли изъ нормальнаго желтаго въ красный.

Микроструктура согласуется съ данными плавкости: въ шлифахъ на фонѣ характерной эвтектики видны кристаллы либо  $KCl$ , либо  $K_2CrO_4$ , въ зависимости отъ того, какой вѣтви діаграммы плавкости принадлежитъ данный шлифъ.



Діаграмма плавкости, подобно предыдущей, состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересекающихся въ эвтектической точкѣ ( $1366^\circ$ ) при 27,5% мол.  $KCl$  (72,5% мол.  $K_2Cr_2O_7$ ). Со стороны  $KCl$  твердыхъ растворовъ не имѣется, тогда какъ  $K_2Cr_2O_7$  даетъ твердые растворы съ предѣльной концентраціей около 25% мол.  $KCl$ . Кривая охлажденія  $K_2Cr_2O_7$  имѣетъ двѣ остановки: 1-я при  $395^\circ$  отвѣчаетъ кристаллизациі этой соли изъ расплавленнаго состоянія, 2-я, довольно ясно выраженная, отвѣчаетъ переходу во вторую модификацію при  $236^\circ$ ; этотъ переходъ сопровождается значительнымъ измѣненіемъ объема.

Въ шлифахъ, лежащихъ на вѣтви  $K_2Cr_2O_7$ , видна однородная



структура твердаго раствора, тогда какъ на вѣтви KCl видны кристаллы хлористаго калия на фонѣ неясной эвтектики; эта неясность эвтектической структуры обуславливается значительной концентраціей твердыхъ растворовъ въ 25% молек. KCl (противъ 27,5% KCl, отвѣчающихъ эвтектическому составу).



Діаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся въ эвтектической точкѣ при  $306^{\circ}$ , отвѣчающей составу 30% мол. KCl (70% AgCl). Твердые растворы имѣются очень незначительной концентраціи около 1% мол. съ каждой стороны. Въ шлифахъ на фонѣ прекрасно образованной эвтектики видны съ одной стороны кристаллы AgCl, съ другой KCl, въ зависимости отъ того, къ какой вѣтви діаграммы плавкости относятся взятые шлифы.

С. А. Толкачевъ дѣлаетъ отъ имени авторовъ слѣдующія сообщенія:

**118. Нѣсколько словъ о примѣненіи кислорода, получаемаго электролитическимъ способомъ, для опытовъ съ калориметрической бомбой Бертелю. И. В. Зубова.**

(Получено 16 іюня).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

**119. О періодическихъ явленіяхъ при кристаллизаціи. Д. Алексѣева.**

(Получено 21 іюня).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

## 120. Изслѣдованія электропроводности неводныхъ растворовъ. VI. Бромъ и эфиръ.

*В. А. Плотнокова.*

(Получено 17 августа).

Бромные растворы эфира обладаютъ весьма значительною электропроводностью, соответствующею величинѣ электропроводности соляныхъ водныхъ растворовъ. Съ возрастаніемъ содержанія эфира удѣльная электропроводность сначала медленно возрастаетъ, при 11,5% образуетъ максимумъ, затѣмъ медленно убываетъ. Разбавленные растворы брома въ эфирѣ обнаруживаютъ ничтожную проводимость; удѣльная электропроводность раствора съ 6,5% эфира  $K = 34 \cdot 10^{-3}$  въ нѣсколько сотъ тысячъ разъ превышаетъ удѣльную электропроводность раствора съ 97,7% эфира ( $K = 13 \cdot 10^{-8}$ ). Между концентраціями, соответствующими значительной и ничтожной электропроводностямъ, находится область концентрацій, при которыхъ растворъ раздѣляется на два слоя.

## 121. Къ вопросу о чистомъ іодѣ.

(Предварительное сообщеніе) *В. М. Гобенко.*

(Получено 20 іюля).

Вопросъ объ атомномъ вѣсѣ J стоитъ въ тѣсной связи съ вопросомъ о полученіи чистаго J. Толчкомъ въ смыслѣ провѣрки атомнаго вѣса J послужила работа Ладенбурга <sup>1)</sup>, получившаго чистый J изъ чистаго AgJ.

Кётнеръ и Эуеръ <sup>2)</sup> получали J изъ  $C_2H_5J$ .

Бакстеръ <sup>3)</sup> очищалъ J многократнымъ переведеніемъ J въ HJ и послѣдующимъ окисленіемъ HJ при помощи  $KMnO_4$  въ J.

Наиболѣе простымъ, какъ по простотѣ реакціи, такъ и по другимъ соображеніямъ, мнѣ представлялся способъ полученія J изъ  $HJO_3$ . Способъ этотъ до сихъ поръ никѣмъ не разрабатывался; мною исчерпана литература вопроса по Даммеру и Chemisches Cent-

<sup>1)</sup> В. В. 35, 1256.

<sup>2)</sup> В. В. 37, 2536.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1577.

ralblatt. Полученный по этому способу іодъ (разложениѣмъ  $\text{HJO}_3$  простымъ нагрѣваніемъ до подходящей температуры) обладаетъ слѣдующими свойствами: болѣе чернаго цвѣта, мало летучъ, точка плавленія  $113^\circ$ , точка застыванія  $112,85^\circ$ , точка кипѣнія  $183,5^\circ$ ).

Ладенбургъ даетъ: тем. пл.  $116,1^\circ$ , тем. кип.— $183,05^\circ$ . Другіе авторы <sup>1)</sup> этихъ константъ не опредѣляли.

Работа продолжается.

## 122. О добываніи соединений празеодимія. Н. А. Орлова.

(Получено 12 іюля).

Для успѣха добыванія соединений празеодимія важно соблюдать два условія: 1) тщательно удалять церій изъ смѣси соединений церитовыхъ элементовъ; 2) комбинировать способы Ауэра фонъ Вельсбаха и Карла фонъ Шееле, а не пользоваться только однимъ изъ нихъ. Удаленіе церія имѣетъ двоякое значеніе: 1) въ присутствіи церія значительно измѣняется обычный порядокъ кристаллизаціи двойныхъ нитратовъ, именно неодимій сильно примѣшивается ко всѣмъ фракціямъ кристалловъ, чего не бываетъ по удаленіи церія; 2) примѣсь желтыхъ соединений окиси церія къ фракціямъ лантана можетъ дать поводъ къ смѣшенію этихъ фракцій съ фракціями празеодимія, какъ это авторъ наблюдалъ на одномъ дорогомъ фабричномъ препаратѣ празеодимія. Удаленіе церія авторъ производитъ по способу, описанному имъ ранѣе, путемъ растворенія соли окиси церія въ избытокъ щавелевокислаго аммонія. Эту процедуру повторяетъ нѣсколько разъ или комбинируетъ ее съ другими методами удаленія церія. Затѣмъ соединенія лантана, празеодимія и неодимія дробятся по Ауэру фонъ Вельсбаху. Когда получены безцвѣтные или слабозеленоватыя кристаллы, свободные отъ неодимія, они дробятся по способу Шееле кристаллизаціей оксалатовъ изъ азотной кислоты. Первые фракціи содержатъ празеодимій, и для удаленія возможной примѣси лантана подвергаются снова фракціонировкѣ по Ауэру. Слѣды церія, не открываемые ни перекисью водорода, ни однимъ изъ извѣстныхъ способовъ, могутъ быть еще удалены по способу Дебрэ или Беттендорфа сплавленіемъ нитрата съ селитрой. Окончательно празеодимій кристаллизуется въ видѣ хлористоводородной

<sup>1)</sup> Кетчеръ и Ауеръ, Бакстеръ.



соли, которая, хотя и болѣе растворима, чѣмъ соль лантана, однако отлично кристаллизуется. Цвѣтъ ея обыкновенно свѣтлозеленый съ желтоватымъ оттѣнкомъ (цвѣтъ берилла). Лучше добывать празеодимій изъ церита, чѣмъ изъ монацита.

### 123. О нѣкоторыхъ соединеніяхъ церія.

*Н. А. Орлова.*

(Получено 10 августа).

Способъ выдѣленія церія помощью щавелевокислаго аммонія, описанный авторомъ въ *Chemiker Zeitung* 1906 г., особенно удобенъ для добыванія чистыхъ препаратовъ церія, а менѣе удобенъ для удаленія всего церія изъ смѣси.

Уже первое осажденіе даетъ чистый препаратъ, и второе осажденіе является только провѣрочнымъ. Способъ основанъ на обработкѣ смѣси солей церитовыхъ элементовъ, гдѣ церій содержится въ видѣ окисной соли, избыткомъ щавелевокислаго аммонія и на осажденіи отсюда церія восстановителями въ видѣ щавелевой соли закиси церія. Составъ щавелевой соли послѣ второго осажденія оказался  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при обыкновенной температурѣ и  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $135^\circ$ . Соли бралась или прямо промытая, или кристаллизованная изъ азотной кислоты (дробно 3 фракціи). Атомный вѣсъ изъ двухъ наиболѣе надежныхъ цифръ полученъ:  $\text{Ce} = 140,13$  и  $140,23$ , наиболѣе близкій къ величинѣ Браунера (140,25). По-видимому, нужно считать уже установленнымъ, что цвѣтъ чистой двуокиси церія слабожелтоватый. Соединенія окиси церія давали иногда поводъ къ невѣрнымъ заключеніямъ о присутствіи самарія, какъ это авторъ усматриваетъ изъ работы Беренса въ 1902 году.

### 124. О дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбинолѣ.

*А. Е. Чичибабина.*

(Получено 28 августа).

При дѣйствіи магнійбромфенила на  $\gamma$ -бензоилпиридинъ получается съ хорошимъ выходомъ дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбинолъ  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CON}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ , кристаллическое вещество, плавящееся при  $203^\circ$ . Карбинолъ представляетъ изъ себя основаніе, легко растворяющееся въ разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ. Пикриновая

соль кристаллизуется изъ бензола въ иголочкахъ, содержащихъ кристаллизационный бензолъ. Хлороплатинатъ — кристаллическія зерна, плавящіяся съ разложеніемъ при  $188^{\circ}$ — $190^{\circ}$ .

Получить изъ карбинола соли, соответствующія красящимъ солямъ фуксина, не удалось. Однако способность образовывать красящія вещества обнаруживается въ томъ, что карбинолъ растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ съ яркокрасной окраской. Крѣпкій растворъ хлористаго цинка съ растворомъ хлористоводородной соли карбинола даетъ также ярко-красный растворъ, изъ котораго амміакъ осаждаетъ неизмѣненный карбинолъ.

## 125. Объ этилпропениловомъ эфирѣ.

*А. Е. Чичибабина.*

(Получено 28 августа).

Въ статьѣ: «Къ вопросу о способности этоксильной группы къ замѣненію на радикалы и т. д.» <sup>1)</sup> мною было указано, что при перегонкѣ  $\beta$ -диэтоксизомасляной кислоты, а также  $\beta$ -этоксиметакриловой кислоты получается вещество, которому я приписалъ составъ и строеніе этилпропениловаго эфира. Въ настоящее время вещество это получено мною въ чистомъ видѣ.

Наиболѣе удобнымъ способомъ полученія этилпропениловаго эфира оказалась перегонка этоксиметакриловой кислоты, причемъ эфиръ получается сразу почти чистымъ и съ очень хорошими выходами. Этилпропениловый эфиръ—летучая жидкость, кипящая при  $69^{\circ}$ , имѣющая уд. в.  $d_0^0 = 0,7951$  и  $d_0^{20} = 0,7754$ , обладающая легкимъ запахомъ непредѣльныхъ соединений, дѣлающимся при долгомъ стояніи болѣе рѣзкимъ. Эфиръ присоединяетъ бромъ и обезцвѣчиваетъ хамелеонъ. При дѣйствіи минеральныхъ разбавленныхъ кислотъ эфиръ распадается на спиртъ и пропионовый альдегидъ:  $C_2H_5OSn=CH \cdot CH_3 + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + CH_3OSnCH_3$ . Описанныя свойства, равно какъ и анализъ, окончательно устанавливаютъ строеніе эфира.

При перегонкѣ  $\beta$ -этоксиякриловой кислоты получается аналогичнымъ образомъ этилвиниловый эфиръ. Такимъ образомъ, реакція нагрѣванія  $\beta$ -алкоксилированныхъ кислотъ акриловаго ряда является, повидимому, общей реакціей полученія смѣшанныхъ эфировъ непредѣльныхъ алкоголей.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 38, 335 (1906).

## 126. О кристаллическомъ соединеніи уксусной кислоты съ бромистымъ водородомъ. А. Е. Чичибабина.

(Получено 28-го августа).

Въ Journ. Amer. Chem. Soc. <sup>1)</sup> появилась статья Макинтоша о продуктахъ присоединенія галонидоводородныхъ кислотъ къ органическимъ веществамъ, содержащимъ кислородъ. Въ этой статьѣ, между прочимъ, авторъ утверждаетъ, что уксусная кислота не даетъ соединеній съ бромистымъ водородомъ.

Въ противоположность этому утвержденію авторомъ было получено кристаллическое соединеніе состава  $2C_2H_4O_2 \cdot HBr$ . Вещество это легко получается изъ соотв. крѣпости раствора бромистаго водорода въ уксусной кислотѣ при стояніи на холоду. Плавится соединеніе при  $+7^\circ-8^\circ$ .

Повидимому, уксусная кислота даетъ соотв. соединенія съ другими кислотами, что обнаруживается крайней густотой получающихся смѣсей.

Опыты въ этомъ направленіи, начатые нѣсколько лѣтъ назадъ, затѣмъ были оставлены.

## 127. О существованіи двухъ изомеровъ хлористаго ціана. (Предварительное сообщеніе).

А. И. Лидова.

(Получено 24 августа).

Имѣя въ виду, что хлористый ціанъ  $CNCl$  представляетъ, какъ это съ несомнѣнностью подтверждается его вѣсомъ, соединеніе моноціана  $CN$  съ хлоромъ, я пытался различными методами какъ отщепить отъ него хлоръ, такъ и замѣнить хлоръ кислородомъ, т. е. получить или свободный моноціанъ, или же продуктъ его окисленія—оксимоноціанъ  $CNO$  или оксанъ.

Хотя опыты въ этомъ направленіи и не дали вполне законченныхъ результатовъ, тѣмъ не менѣе попутно выяснился фактъ, заслуживающій вниманія съ химической точки зрѣнія, а именно то, что хлористый ціанъ, въ зависимости, вѣроятно, отъ условій его

<sup>1)</sup> J. am. ch. Soc. 28, 888 (1906).



приготовленія, хотя и имѣть одинъ и тотъ же вѣсъ, тѣмъ не менѣе не представляется химически однороднымъ, т. е., по всей видимости, образуется въ видѣ двухъ изомеровъ.

Изомерія, такъ часто наблюдаемая среди жидкихъ и твердыхъ органическихъ соединеній, несомнѣнно можетъ имѣть и имѣть мѣсто среди газовъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ установленіе изомеріи двухъ газообразныхъ веществъ сопряжено съ весьма значительными трудностями, такъ какъ тѣ константы, которыя такъ цѣнны при рѣшеніи этого вопроса для жидкихъ и твердыхъ тѣлъ: кристаллическая форма, температура плавленія, температура кипѣнія и др. въ данномъ случаѣ не всегда, или по крайней мѣрѣ трудно, могутъ быть получены.

Поэтому при изслѣдованіи въ этомъ направленіи газообразныхъ веществъ приходится главнымъ образомъ основываться на ихъ химическихъ свойствахъ. Хлористый ціанъ приготавлился различными способами: или по способу Велера пропусканіемъ хлора въ крѣпкій растворъ ціанистой ртути до насыщенія имъ жидкости, содержащей въ взвѣшенномъ состояніи избытокъ этой соли, или по способу Гельда, причемъ въ растворъ, содержащій въ 800 к. с. воды 26 гр. ціанистаго калия и 9 гр. сѣрнокислаго цинка, пропускался хлоръ до тѣхъ поръ, пока не исчезалъ образовавшійся въ началѣ осадокъ ціанистаго цинка.

Въ зависимости отъ того, насколько энергично притекаетъ хлоръ, жидкость болѣе или менѣе согрѣвается, такъ что въ нѣкоторыхъ случаяхъ приходилось прибѣгать къ охлажденію водой. Образовавшійся хлористый ціанъ выдѣлялся изъ раствора кипяченіемъ и собирался надъ ртутью.

Вѣсъ такимъ образомъ получавшагося газа соотвѣтствовалъ довольно близко вѣсу хлористаго ціана, хотя и былъ всегда немного ниже теоретическаго. Вмѣстѣ съ тѣмъ выяснилось, что при болѣе или менѣе продолжительномъ храненіи газа надъ ртутью, какъ сухого (высушеннаго фосфорнымъ ангидридомъ), такъ въ особенности влажнаго, вѣсъ его, также какъ и объемъ непрерывно убываютъ, что въ свою очередь свидѣтельствуетъ о томъ, что хлористый ціанъ частью уже разлагается при обыкновенной температурѣ, при храненіи его надъ ртутью.

Съ цѣлью отщепленія изъ газа хлора, опредѣленный объемъ сухого, свѣжеприготовленнаго газа перепускался черезъ накаленные трубочки съ металлическими сурьмой или серебромъ, помѣщенные между двумя газовыми бюретками, наполненными ртутью. При

этомъ выяснилось, что при прокаливаніи газа всегда наблюдается уменьшеніе объема, уменьшеніе, которое послѣ нѣсколькихъ пропусковъ дѣлается постояннымъ; какъ бы долго дальше не продолжалось прокаливаніе газа, объемъ его больше не измѣняется. Въмѣстѣ съ тѣмъ наблюдаемое при повторныхъ опытахъ сокращеніе объема для хлористаго ціана, приготовленнаго въ разное время и исходя изъ разныхъ матеріаловъ (синеродистаго калия или синеродистой ртути), не представляетъ, какъ оно должно бы быть, постоянной величины, но колеблется въ очень широкихъ предѣлахъ, отъ 20,2% до 50,5%.

Весьма близки къ этимъ даннымъ также и данныя, указывающія количества поглощеннаго металлами хлора, что конечно указываетъ на то, что не весь хлоръ, содержавшійся въ хлористомъ ціанѣ, фиксируется металломъ и что, въ зависимости отъ способа его полученія, въ газѣ всегда содержится большее или меньшее количество стойкаго хлора, не отщепляемаго отъ газа въ указанныхъ условіяхъ работы. Въсѣ остающагося газа послѣ повторнаго прокаливанія до постоянного объема всегда тоже значительно больше вѣса моноціана (1,165) и доходить до 1,960. Въмѣстѣ съ тѣмъ, однако, этотъ остающійся послѣ прокаливанія газъ не представляетъ и диціана (этому предположенію уже совершенно не соотвѣтствуетъ наблюдаемое сокращеніе объема), такъ какъ при сжиганіи его съ кислородомъ или съ окисью мѣди никогда не получается соотвѣтствующаго количества углекислоты, опредѣлявшейся въ видѣ углекислаго баріевой соли, такъ какъ остаточный газъ все же хорошо растворимъ въ водѣ, щелочахъ и кислотахъ.

Точно также и попытка сжиганія хлористаго ціана съ окисью мѣди, хромовосвинцовой солью и кислородомъ, при повторныхъ пробахъ съ газомъ различнаго приготовленія, не давали согласныхъ результатовъ. При сжиганіи съ окисью мѣди всегда наблюдается выдѣленіе большаго или меньшаго количества желтаго газа, очевидно хлора, который при дальнѣйшемъ повторномъ пропускѣ черезъ трубочку съ окисью мѣди фиксируется мѣдью. Наблюдаемое однако при сжиганіи увеличеніе объема никогда не соотвѣтствуетъ теоретическому, всегда значительно меньше и для газа различнаго полученія колеблется въ широкихъ предѣлахъ. Такъ какъ совершенно неправдоподобно, чтобы газъ одного и того же химическаго состава (на что указываетъ одинаковый вѣсъ газа, въ какихъ бы условіяхъ онъ не приготовлялся), при совершенно тождественныхъ условіяхъ работы, давалъ бы совершенно различныя данныя, то остается пред-

положить, что въ указанныхъ выше условіяхъ полученія хлористаго ціана, въ зависимости, вѣроятно, отъ температуры, концентраціи раствора, природы взятой синильной соли и т. п., образуются въ различныхъ пропорціяхъ два изомерныхъ газа одного и того же химическаго состава и вѣса, но съ различными физическими и химическими свойствами. Всего правдоподобнѣе заключить, что эти два изомера представляютъ соединеніе съ хлоромъ: первый, моноціанъ съ свободнымъ углероднымъ средствомъ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \equiv \text{N} \end{smallmatrix}$ , въ которомъ хлоръ соединенъ съ углемъ, а второй, инертнаго моноціана съ свободнымъ азотнымъ средствомъ,  $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{Cl} \\ \equiv \text{C} \end{smallmatrix}$ , въ которомъ хлоръ соединенъ съ азотомъ.

То, что при обычныхъ приемахъ полученія хлористаго ціана образуется не одинъ какой-нибудь химическій индивидуумъ, подтверждается также сильными колебаніями физическихъ константъ, найденныхъ различными изслѣдователями. Такъ по даннымъ Реньо хлористый ціанъ сгущается въ жидкость при  $-18^\circ$ , а по даннымъ Юрца уже при  $-7,1^\circ$ . Температура кипѣнія по даннымъ Реньо  $-12^\circ$  до  $+12,66^\circ$ ; по даннымъ Салé  $+15,5^\circ$ .

## 128. О дибензилнафталинѣ.

*И. Ю. Богускаго.*

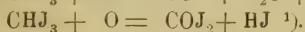
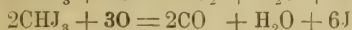
(Получено 16 іюня).

При конденсаціи при помощи алюминіевого порошка хлористаго бензила съ нафталиномъ, получается дибензилнафталинъ  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  въ видѣ тонкихъ, безцвѣтныхъ, блестящихъ, кристаллическихъ, триклинныхъ иголь, точка плавленія которыхъ  $146,5^\circ - 147^\circ$ .

## 129. Къ вопросу о распаденіи $\text{CHJ}_3$ и $\text{CHCl}_3$ въ нѣкоторыхъ растительныхъ маслахъ. *С. Θ. Попова.*

(Получено 22 мая).

Главными факторами, способствующими распаденію  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ , являются: повышенная температура, кислородъ воздуха и вѣтъ, при чемъ разложеніе идетъ по реакціямъ:



<sup>1)</sup> HJ окисляется, а  $\text{COJ}_2$  распадается на CO и  $\text{J}_2$ . Шоорль и Ван-ден-Бергъ Centralbl. 1905 т. II, 1718. Совершенно такой-же ходъ реакціи для  $\text{CHCl}_3$ , Centralbl. 1905 т. II, 1623.



Въ растительныхъ маслахъ (напр., льняномъ) распаденіе  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  при слабомъ подогреваніи и доступѣ воздуха узнавались непосредственнымъ уловленіемъ продуктовъ распаденія соответственными реактивами, а разложеніе подѣ влияніемъ свѣта доказывалось пониженіемъ (вслѣдствіе дѣйствія выдѣлившагося галонда на непредѣльныя соединенія масла) іоднаго числа даннаго масла, подвергнутаго инсоляціи въ смѣси съ  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHJ}_3$ . Такъ іодное число масла какао понизилось отъ 35,7 до 32 (въ среднемъ); іодное число льнянаго масла понизилось: отъ 170—до 145 (послѣ инсоляціи съ  $\text{CHCl}_3$ ) и отъ 170—до 118 (послѣ инсоляціи съ  $\text{CHJ}_3$ ). Наблюденія сдѣланы въ лабораторіи проф. А. П. Лидова.

### 130. Объ изомеризаціи метиленицикло-гексана въ третичный метил-(1)-цикло-гексенъ-(1,2).

*Н. Д. Зелинскаго и И. Ф. Гутта.*

(Получено 3 сентября).

Продолжая наши изслѣдованія надъ изомеріей метиленициклогексеновъ <sup>1)</sup>, естественно было стремленіе получить метиленициклогексанъ въ возможно индивидуальномъ состояніи и опредѣлить его отношеніе къ метиленициклогексенамъ.

Впервые этотъ углеводородъ былъ нами полученъ реакціей хи-нолина на іодидъ циклогексилкарбинола; параллельно съ этимъ мы искали и другихъ путей, ведущихъ къ образованію метиленициклогексана: отщепляли элементы іодистаго водорода ѣдкой щелочью, а также исходили изъ циклогексенуксусной кислоты. Въ первомъ случаѣ мы получили углеводородъ съ темп. кип.  $102,8^\circ$ — $103^\circ$  (съ попр.) и уд. в.  $d_4^{20} = 0,8011$ , который, какъ это видно изъ замѣтки по поводу нашего сообщенія, былъ уже въ рукахъ А. Е. Фаворскаго и И. И. Боргмана <sup>2)</sup>, также занимавшихся метиленициклогексаномъ и, на основаніи отношенія его къ бромъ и дальнѣйшаго превращенія въ первично-третичный гликоль, принявшихъ его именно за такой углеводородъ и выразившихъ поэтому сомнѣніе по отношенію къ химической природѣ нашего метиленициклогексана, которому нами тогда была дана темп. кип.  $108^\circ$ — $109^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 35, 1282 и протоколъ отъ 2-го марта 1906, стр. 80.

<sup>2)</sup> loco cit.

Намъ представляется съ достаточной ясностью, что реакція брома на непредѣльные циклическіе углеводороды едва-ли всегда можетъ служить доказательствомъ строенія исходнаго углеводорода, а потому углеводородъ упомянутыхъ авторовъ мы не можемъ пока считать дѣйствительно метиленициклогексаномъ.

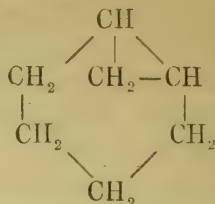
Во второмъ случаѣ, исходя изъ циклогексенуксусной кислоты, мы получили разложеніемъ послѣдней, въ зависимости отъ температуры разложенія, два углеводорода: съ темп. к.  $110^{\circ}$  и уд. в.  $d_4^{20} = 0,8099$  (идентиченъ съ третичнымъ метил-(1)-циклогексеномъ-(1,2), ранѣе нами описаннымъ) и съ темп. к.  $106^{\circ}$ — $107^{\circ}$  (съ темп. кип. при уд. вѣсѣ  $d_4^{20} = 0,8043$ . Выше кипящій углеводородъ получается при разложеніи циклогексенуксусной кислоты высокой температурой ( $300^{\circ}$ ) въ запаянной трубкѣ; ниже кипящій—при медленномъ разложеніи и болѣе слабымъ нагрѣваніи въ открытомъ сосудѣ. Углеводороду съ точкой кип.  $106^{\circ}$ — $107^{\circ}$  мы придаемъ строеніе метиленициклогексана. Когда уже полученъ былъ нами тотъ результатъ, появилась послѣдняя работа Валлаха <sup>1)</sup>, который также разложеніемъ циклогексенуксусной кислоты получилъ этотъ углеводородъ и даетъ ему темп. кип.  $105^{\circ}$ — $106^{\circ}$ .

Медленнымъ и осторожнымъ окисленіемъ перманганатомъ этого углеводорода мы получили слѣдующіе продукты: гликоль (прекрасно образованныя ромбическія призмы съ т. пл.  $79^{\circ}$ — $80^{\circ}$ ), циклогексанонъ и кетокислоту ( $\delta$ -ацетилвалеріановую). Образование послѣдней не противорѣчитъ строенію, такъ какъ путемъ предварительной гидратации метиленициклогексана при окисленіи можно ожидать кетокислоту. Тѣ же продукты окисленія изолированы были при параллельномъ окисленіи хамелеономъ углеводорода (Фаворскаго и Боргмана), полученнаго дѣйствіемъ алког. ѣдкаго кали на іодидъ циклогексилкарбинола. Такимъ образомъ продукты окисленія двухъ различныхъ углеводородовъ должны, казалось бы, привести къ выводу, что оба углеводорода имѣютъ строеніе метиленициклогексана, чего, однако, не можетъ быть.

Дальнѣйшее взаимоотношеніе этихъ углеводородовъ, какъ и изомерныхъ имъ, нами изучается, и ближайшей цѣлью, по вопросу о метиленициклогексанѣ, будетъ разъясненіе, возможно ли вызвать изомеризацію высокой температурой углеводорода  $102,8^{\circ}$ — $103^{\circ}$ , получающагося реакціей ѣдкой щелочи на іодидъ циклогексилкар-

<sup>1)</sup> L. Ann. 347, 329.

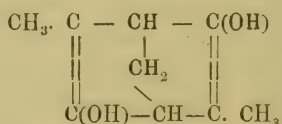
бинола, въ которомъ мы склоняемся видѣть представителя бициклическаго строенія, напримѣръ:



### 131. Опытъ конденсаціи ацетоуксуснаго эфира съ формальдегидомъ въ присутствіи ѣдкаго натра. *Е. И. Орлова.*

(Получено 3 сентября).

Дѣйствуя на смѣсь ацетоуксуснаго эфира и ѣдкаго натра въ растворѣ формальдегидомъ [1 мол.  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 1 мол.  $\text{NaOH}$  и 1 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$ ], авторъ изъ продуктовъ конденсаціи, между прочимъ, выдѣлилъ соединеніе, отвѣчающее элементарной формулѣ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , въ видѣ аморфнаго желтаго порошка. Соединеніе это изъ растворителей выдѣляется въ видѣ сплошного слоя, очень похожаго на шеллакъ. Растворимо въ метиловымъ и этиловымъ спиртѣ, въ уксусномъ эфирѣ, бензолѣ, фенолѣ, паратолуидинѣ. Попытки получить соединеніе въ кристаллическомъ видѣ не удались. Поэтому авторъ въ правѣ былъ сначала предположить, что молекула соединенія гораздо сложнѣе, чѣмъ та, которая отвѣчаетъ элементарной формулѣ. Но кріоскопическое изслѣдованіе (растворитель—паратолуидинъ) дало для молекуляр. вѣса число 156,5, между тѣмъ какъ молекуляр. вѣсъ, отвѣчающій формулѣ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , будетъ 152. Соединеніе очень хорошо растворимо въ ѣдкихъ щелочахъ и  $\text{NH}_3$ . Принимая во вниманіе элементарный составъ, молекулярный вѣсъ на основаніи кріоскопич. изслѣдованія, фенольный характеръ соединенія и происхожденіе, авторъ приписываетъ этому веществу строеніе:



Полученъ метиловый эфиръ этого соединенія, также не кристал-



изующійся, хорошо растворимый въ бензолѣ—отличіе отъ первоначальнаго продукта.

### 132. Іодированіе феноловъ въ растворѣ буры и полученіе псевдоіодозоіодбен- зола. *Е. И. Орлова.*

(Получено 3 сентября).

Въ одномъ изъ рефератовъ Отд. Химіи Р. Ф. Х. Общества, напечатанныхъ въ журналѣ этого общества за 1902 г., было перепечатано краткое содержаніе сообщенія автора подъ заглавіемъ: «Іодированіе ализариновъ». Въ этомъ сообщеніи авторъ разработалъ методъ анализа ализариновъ, іодируя ихъ въ растворѣ буры. Прилагая этотъ методъ къ анализу другихъ феноловъ, авторомъ было найдено, что для іодирования фенола требуется 3 ат. J,  $\beta$ -нафтола — 3 ат. J,  $\alpha$ -нафтола—4,19 ат. J, резорцина — 3,135 J, прогаллола около 5 ат. J и т. д. Іодированіе однихъ феноловъ продолжалось 1 сутки, другихъ — двое, трое сутокъ. Авторомъ былъ изученъ одинъ изъ продуктовъ іодирования, именно полученный имъ при іодированіи фенола. Изслѣдуя его на содержаніе іода, авторъ нашелъ, что этотъ продуктъ содержитъ 2 ат. J. Сопоставляя послѣднее обстоятельство съ тѣмъ количествомъ J, которое опредѣляется титрованіемъ, а именно 3 ат., приходится допустить, что мы имѣемъ здѣсь дѣло не съ диіоденоломъ, а продуктомъ иного типа, а именно: съ  $C_6H_4J(OJ)$ .

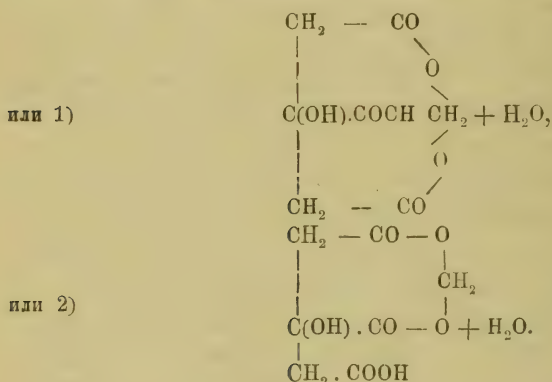
Кріоскопическое изслѣдованіе дало числа, соотвѣтствующія приблизительно утроенной формулѣ:  $[C_6H_4J(OJ)]_3$ . Сначала авторъ было предположилъ, что соединеніе содержитъ механически связанный іодъ, но попытки, сдѣланныя авторомъ для разрушенія этого соединенія кипяченіемъ съ жѣдкимъ натромъ, не дали положительныхъ результатовъ.

Соединеніе  $[C_6H_4J(OJ)]_3$  кристаллизуется изъ хлороформа и фира въ видѣ розоватыхъ иголь, съ температурой плавленія  $44^\circ$ — $145^\circ$ . Растворимо въ щелочахъ. Въ виду свойства этого соединенія при нагреваніи съ KJ и HCl подъ давленіемъ выдѣлять свободный іодъ, причемъ 1 мол.  $C_6H_4J(OJ)$  выдѣляетъ 2 ат. J, авторъ далъ ему названіе псевдоіодозоіодбензола.

### 133. О конденсаціи нѣкоторыхъ окси- кислотъ съ формалдегидомъ въ присут- ствіи пикриновой кислоты. *Е. И. Орлова.*

(Получено 3 сентября).

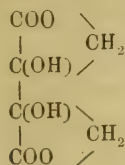
1. Нагрѣвая смѣсь 1 мол. пикриновой кислоты съ 1 мол. лимонной и 1 мол. формалдегида въ метиловомъ спиртѣ и потомъ отгоняя спиртъ, авторъ получилъ продуктъ конденсаціи, нерастворимый въ этиловомъ эфирѣ, но растворимый при нагрѣваніи въ водѣ и кристаллизующійся изъ нея при охлажденіи въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ, часто кристаллизующихся въ видѣ сплошной корочки, состава  $C_7H_8O_7 + 2H_2O$ . При нагрѣваніи до  $110^\circ$ — $118^\circ$ , вещество теряетъ 1 мол. воды и переходитъ въ сиропообразную жидкость состава  $C_7H_8O_7 + H_2O$ . Относительно основности оказалось по изслѣдованіи, что соединеніе одноосновно. На основаніи анализа и одноосновности авторъ приписываетъ ему формулу:



Типичныхъ солей соединенія не получено.

2. Растворяя 2 мол. пикриновой кислоты + 2 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1 мол. винной кислоты въ метиловомъ спиртѣ, нагрѣвая растворъ до кипѣнія и затѣмъ отгоняя спиртъ, авторъ получилъ пикратъ состава  $2C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_6O_6$ , растворимый въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ, съ температурой плавленія  $115^\circ$ — $117^\circ$ . Анализъ на содержаніе N далъ 13,4% N. Опредѣленіе основности пикрата, а также криоскопическое изслѣдованіе указываютъ, что въ растворѣ нитробензола, а также въ водномъ, этотъ пикратъ распадается на составныя части, причемъ его основность соотвѣт-

уетъ скорѣе всего пикриновой кислотѣ. Что же касается до соединения  $C_6H_6O_6$ , связаннаго съ пикриновой кислотой, то, по мнѣнію автора, оно представляетъ диметилентартратъ строенія:



Изолировать это соединеніе изъ пикрата автору пока не удалось.

### 134. Обь отношеніи аминовъ къ реактиву Несслера. *К. В. Харичкова.*

(Получено 22 августа).

Въ одной изъ моихъ статей въ Ж. Р. Х. О. я указалъ на фактъ совпаденія цвѣтовыхъ оттѣнковъ, получающихся при обработкѣ природныхъ водъ реактивомъ Несслера, съ таковыми, образуемыми растворами чистыхъ аммоніевыхъ солей. Какъ я показалъ, фактъ этотъ свидѣтельствуетъ о присутствіи въ природныхъ водахъ наряду съ амміакомъ аминовъ. Многія минеральныя воды не составляютъ исключенія.

Въ связи съ вопросомъ о составѣ этихъ соединенийъ, весьма важно выяснитъ отношеніе всевозможныхъ аминовъ жирнаго и алифатическаго рядовъ къ реактиву Несслера. Благодаря любезности проф. М. И. Коновалова, предоставившаго мнѣ полную коллекцію аминовъ, я имѣлъ возможность изслѣдовать это обстоятельство, причемъ выяснилось слѣдующее.

Всѣ амины даютъ сложныя ртутныя соединенія въ щелочномъ растворѣ двойной соли іодистаго калия и іодвой ртути, но нѣкоторые (преимущественно высшіе, нерастворимые въ водѣ и многіе алифатическіе) реагируютъ только въ связанномъ состояніи въ видѣ солей. Слѣд. реакція происходитъ лишь съ аминомъ *in statu nascenti* по вливаніи раствора соли амина въ растворъ Несслерова реактива. Третичныя амины также относятся къ этой категоріи.

Окрашенныя соединенія образуютъ изъ первичныхъ аминовъ



лишь  $\text{CH}_5\text{N}$  и  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  <sup>1)</sup>), изъ вторичныхъ диметилами́нь. Изъ третичныхъ ни одинъ не даетъ окрашенныхъ соединенийъ.

Весьма характерно, что этиламинъ относится подобно третичнымъ аминамъ, тогда какъ пропиламинъ даетъ темнобурое соединеніе, отличное по оттѣнку отъ іодистаго меркураммонія. Диметиламинъ даетъ оранжевое соединеніе. Бѣлыя соединенія, образуемые этилбутиламино́мъ и третичными аминами, по высушиваніи принимаютъ лимонножелтый цвѣтъ. Желтое соединеніе метиламина и оранжевое диметиламина при этой операціи темнѣютъ. Метиламинъ даетъ опалесценцію при реакціи, что можетъ служить качественнымъ признакомъ.

Во всѣхъ случаяхъ ртутныя соединенія мало растворимы въ водѣ и спиртѣ, но растворяются въ іодистомъ калии (кро́мѣ соединенія изобутиламина).

Большая часть ртутныхъ соединеній аминовъ изслѣдована Морицомъ Франсуа. Я предпринялъ изслѣдованіе исключительно тѣхъ соединеній, которыя образуются въ щелочномъ растворѣ іодистой ртути и іодистаго калия.

Результаты будутъ изложены въ отдѣльномъ докладѣ.

Небезынтересно указать слѣдующій фактъ: этиламино́вое соединеніе послѣ обработки сѣроводородомъ и выдѣленія іода азотистой кислотой, даетъ со щелочью перегонъ, реагирующий съ реактивомъ Несслера тождественно съ диметиламино́мъ.

Происходитъ ли при этомъ перегруппировка или отщепленіе одного атома углерода, покажетъ дальнѣйшее изслѣдованіе.

### 135. Амины въ метеорныхъ водахъ.

*К. В. Харичкова.*

(Получено 22 августа).

Общее явленіе несовпаденія оттѣнковъ отъ реактива Несслера съ таковыми же чистаго амміака наблюдается и на нѣкоторыхъ метеорныхъ водахъ. Въ этомъ направленіи были изслѣдованы: 1) дождевая вода, собранная на одномъ высокомъ бельведерѣ въ гор. Грозномъ 24 апрѣля, 2) собранная на метеорологической станціи Владикавказской жел. дороги 16 мая с. г.; 3) вода, полученная

<sup>1)</sup> Изслѣдованы были амины до  $\text{C}_7$ ; изъ циклическихъ—бензил- и дибензиламинъ и метиламинъ, кро́мѣ того, нѣкоторые жирные непредѣльные.

отъ растаявшаго града, выпавшаго въ гор. Грозномъ 16 мая и 4) собранная на той же метеорологической станціи въ началѣ іюня. Приборъ для собиранія воды состоялъ изъ бутылки съ широкой воронкой, установленныхъ на возвышеніи. Противъ попаданія постороннихъ тѣлъ приняты мѣры предосторожности.

Всѣ эти образцы воды, кромѣ № 2, дали цвѣтную реакцію со щелочнымъ растворомъ ртутнаго реактива. Окрашиваніе было оранжевое, не совпадающее съ окрашиваніемъ отъ чистаго хлористаго аммонія. № 2 показалъ реакцію лишь послѣ концентраціи путемъ повторной перегонки съ химически чистымъ ѣдкимъ кали и улавливанія дестиллата соляной кислотой. Выпариваніе, конечно, невыполнимо.

Тѣмъ же путемъ были концентрированы воды №№ 1, 3 и 4-ый. Перегонъ не показывалъ изонитрильной реакціи и по оттѣнку окрашиванія подходитъ къ смѣси амміака и дифениламина.

Для болѣе точнаго изслѣдованія состава полученнаго ртутнаго соединенія, осадокъ, полученный отъ концентраціи воды № 4, при обработкѣ Несслеровымъ реактивомъ (оранжеваго цвѣта) промытъ декантацией до исчезновенія щелочной реакціи, затѣмъ промытъ спиртомъ и высушенъ въ эксикаторѣ подъ разрѣженнымъ давленіемъ. Изъ большой массы воды № 1 получено только 0,0182 сухого осадка, изъ той же массы № 4—0,1570. Взболтанный въ водѣ осадокъ обрабатывался сѣроводородомъ, а въ фильтратѣ опредѣлялся іодъ выдѣленіемъ азотистой кислотой и титрованіемъ въ сѣроуглеродномъ растворѣ.

Получено  $\text{HgS}$ .

Въ № 1—0,0097=45,94%  $\text{Hg}$ , въ № 4—0,0835=48,5%  $\text{Hg}$ .

Для меркураммонія  $\text{NH}_2\text{HgJ}$  требуется 58,31%  $\text{Hg}$ .

Іода въ № 4—20,12%. Требуется той же формулой 31,19%  $\text{J}$ .

Очевидно, что въ изслѣдованныхъ метеорныхъ водахъ заключаются болѣе сложныя основанія, чѣмъ амміакъ и, вѣроятно же всего, (судя по цвѣту осадка и отсутствію изонитрильной реакціи)—диметиламинъ.

И въ данномъ случаѣ азотъ является, какъ и въ изслѣдованной мною минеральной водѣ, въ видѣ неорганическаго азота. Возможность находженія столь сложныхъ соединеній въ метеорныхъ водахъ и такой «космической» водѣ, какъ градъ, отчасти уясняется фактомъ повсемѣстнаго распространенія углеводовъ въ міровыхъ тѣлахъ. А спутниками послѣднихъ являются азотистыя соединенія и въ частности амины.

### 136. О двухъ сортахъ культивируемыхъ въ Японіи и Китаѣ плѣсневыхъ грибовъ. А. М. Оссендовскаго.

(Получено 16 мая).

1. *Aspergillus oryzae*. Грибокъ этотъ съ давнихъ поръ культивируется въ Японіи для цѣлей винокуренья, такъ какъ выдѣляетъ энзимъ, подобный діастазу, и замѣняетъ солодъ при процессѣ осахариванія рисовыхъ зеренъ, съ цѣлью полученія особой ароматной рисовой водки—сакэ. Культуры этихъ грибовъ можно получить въ продажѣ подъ названіемъ «асаго-шэ», въ видѣ мутноватой, клейкой жидкости, налитой въ маленькіе фарфоровые кувшинчики съ пористыми пробками, изготовленными изъ дерева, напоминающаго буйву.

Многу обычнымъ путемъ (по Гоппе-Зейлеру) былъ извлеченъ изъ грибовъ ферментъ, растворимый въ водѣ и осаждаемый  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и абсолютнымъ алкоголемъ. Энзимъ прекрасно растворяется въ глицеринѣ, но гидролизующее дѣйствіе его черезъ нѣсколько часовъ прекращается. Въ сухомъ вилѣ, осажженный изъ воднаго раствора энзимъ грибка *Aspergillus oryzae* представляетъ желтый аморфный порошокъ. Около  $70^\circ$  ферментативная дѣятельность энзима прекращается; то же наблюдается при отравленіи питательной среды солями тяжелыхъ металловъ, мышьяковистыми и мышьяковыми солями и особенно щелочами, даже въ незначительныхъ количествахъ взятыхъ (около 0,08%). Къ антисептикамъ органическаго происхожденія (феноль, резорсинъ, салициловая кислота) относятся стойче.

Анализъ двухъ образцовъ свѣжеполученнаго энзима послѣ очистки его многократнымъ раствореніемъ и осажденіемъ, а также діализомъ, далъ слѣдующіе результаты въ процентахъ:

	I	II
C	50,81	53,11
H	6,02	5,84
N	16,18	16,38
S	2,03	1,29
O	21,89	20,61
Зола	3,07	2,77

Въ завѣдуемыхъ мною до ареста испытательныхъ лабораторіяхъ Китайской Восточной ж. д. въ Харбинѣ подѣ моимъ наблюденіемъ производились лаборантомъ М. В. Баевымъ опыты надъ примѣненіемъ грибовъ *Aspergillus Oryzae* къ осахариванію крахмала маи-



ового, пшеничнаго и картофельнаго, причемъ результаты получены полнѣ благопріятныя (наилучшіе для рисоваго крахмала).

Легкость и быстрота работы, не требующей сложныхъ манипуляцій, ограничиваются перенесеніемъ культуръ грибка во влажную, абухшую, нагрѣтую до  $32^{\circ}$ — $35^{\circ}$  массу рисовыхъ зеренъ. Мною совместно съ М. В. Баевымъ была составлена, на основаніи нашихъ опытовъ, сравнительная таблица, показывающая скорость сахариванія разныхъ крахмаловъ грибомъ *Aspergillus oryzae*, но, къ сожалѣнію, во время обысковъ у меня и моего ареста, пропали некоторые мои рукописи, а въ томъ числѣ и упомянутая часть изслѣдованія дѣйствія энзима грибка.

2. *Mucor Rouxii*. Грибъ этотъ культивируется китайцами для осахариванія рисоваго крахмала съ цѣлью полученія высихихъ ортовъ водки, представляющей собою «аракъ». Буроватая жидкость, заключающая въ себѣ культуры *Mucor*, продается въ небольшихъ, вмѣщающихъ до 500 к. с. жидкости, плетеныхъ, оклеенныхъ внутри бумагой корзинахъ съ замыкаемымъ комкомъ орѣховыхъ олоконъ горломъ. Свойства полученнаго энзима и его дѣйствій на крахмалъ растеній такія же, какъ у энзима *Aspergillus oryzae*, только цвѣтъ его въ сухомъ видѣ бѣлый, а дѣйствіе на крахмалъ медленнѣе, чѣмъ у предыдущаго гриба.

Анализъ далъ слѣдующія числа въ процентахъ для двухъ образцовъ свѣжеприготовленныхъ энзимовъ:

	I	II
C	48,12	46,89
H	5,74	6,10
N	10,66	7,86
S	1,20	0,94
O	29,73	34,95
Зола	4,55	3,26.

## 137. Глицеринъ, какъ растворитель.

*А. М. Оссендовскаго.*

(Получено 17 іюня).

Глицеринъ былъ полученъ омыленіемъ чистаго бобоваго масла чищенъ отгонкой перегрѣтымъ паромъ и окончательной перегонкой.

Физическія свойства полученнаго препарата были слѣдующія:

Уд. вѣсъ при $0^{\circ}$ . . . . .	1,3580
„ „ „ $15^{\circ}$ . . . . .	1,2561
Точка плавленія кристалловъ . . . . .	$17^{\circ}$
„ кипѣнія глицерина . . . . .	$284^{\circ}$

Нами была изслѣдована растворительная способность  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ , по отношенію къ различнымъ веществамъ. Всѣ взятыя для растворенія въ глицеринѣ вещества были очищены или повторной кристаллизаціей или перегонкой, причемъ всякій разъ ихъ физическія свойства провѣрялись (на чистоту препарата) по таблицамъ Лавдолъта и Бёрнштейна<sup>1)</sup>.

Въ 100 вѣсовыхъ частей глицерина при  $15^\circ-15^\circ,6$  растворяется:

Аммонія углекислаго . . . . .	20,00 вѣсовыхъ частей
» хлористаго . . . . .	20,06
Барія хлористаго . . . . .	9,73
Буры . . . . .	60,00
Борной кислоты . . . . .	11,00
Бензойной кислоты . . . . .	10,21
Іода . . . . .	2,00
Калія мышьяковокислаго . . . . .	50,13
» іодистаго . . . . .	39,72
» ціанистаго . . . . .	31,84
» хлористаго . . . . .	3,72
» хлорноватокислаго . . . . .	3,54
$\text{KAuCu}_2$ . . . . .	0,18
$\text{KAuCu}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ . . . . .	0,21
Натрія углекислаго . . . . .	98,30
» мышьяковокислаго . . . . .	50,00
» двууглекислаго . . . . .	8,06
Кальція сѣрнистаго . . . . .	5,17
Мѣди уксуснокислой . . . . .	10,00
» сѣрнокислой . . . . .	30,30
Таннина . . . . .	48,83
Хлорной ртути . . . . .	8,00
Цинка хлористаго . . . . .	49,87
» іодистаго . . . . .	39,78
» сѣрнокислаго . . . . .	35,18
Сѣры . . . . .	0,14
Фосфора . . . . .	0,25
Щавелевой кислоты . . . . .	15,10
Хивина . . . . .	0,47

Работа производилась въ химической испытательной лабораторіи уссурійской жел. дороги въ 1903 году<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Салъ, Г. Agenda du Chimiste (1904).

<sup>2)</sup> Работа запоздала опубликованіемъ въ виду русско-японск. войны и тревожнаго времени на нашемъ дальнемъ востокѣ.

# 138. Вращательная способность нѣкоторыхъ эфирныхъ маселъ, обращающихся на рынкахъ дальняго востока.

*А. М. Осендовскаго.*

(Получено 17 іюня).

Нѣкоторыя масла очень распространены на азіатскомъ востокѣ, а потому приходилось неоднократно имѣть образцы ихъ, взятые изъ различныхъ партій. Вообще должно сказать, что японцы и особенно китаицы знаютъ массу эфирныхъ маселъ и пользуются ими какъ духами или въ смѣси съ твердыми смолами для куренія въ храмахъ и домахъ.

НАИМЕНОВАНИЕ.	Удельный вѣсъ при 15°.	Вращательная способность $[\alpha]_D$ .
1) Анисовое ( <i>Illicum verum</i> ) . . . . .	0,983—0,992	+ 0°42' до —2°12'
2) Бетеловое съ о. Явы . . . . .	0,960	+ 2°54'
3) Илангъ-Илангъ японскій . . . . .	0,914—0,951	—20°51' до —54°40'
4) „ „ южно-кит. . . . .	0,910—0,946	—20° 8' до —53°52'
5) Камфарное японск. (Tsû) . . . . .	0,930	—4°48'
6) Лимонное японское . . . . .	0,856—0,863	+ 59° до + 66°20'
7) Мандариновое японское . . . . .	0,850—0,860	+ 64°50' до + 75°18'
8) Мускатное китайское . . . . .	0,912—0,931	+ 10°6'
9) Мятное китайское . . . . .	0,930—0,954	+ 16°31' до + 23°
10) „ японское . . . . .	0,887—0,903	—25°40' до —41°6'
11) Неролевое сладкое китайское . . . . .	0,870—0,886	+ 16°2' до + 28°16'
12) Померанцевое китайск. (сладкое) . . . . .	0,849—0,852	+ 91°27' до + 97°46'
13) Померанцевое японское . . . . .	0,854	+ 95°33'
14) Туевое китайское . . . . .	0,914—0,926	—6°16' до —12°55'
15) Эйкалиптовое южно-кит. . . . .	0,855—0,942	—70°44' до + 20°29'



Приводимые для  $[\alpha]_D$  числа представляют уголь, отсчитанный въ градусахъ и минутахъ для трубки длиною въ 100 мм. Пламя натріевое.

Въ Китаѣ эфирныя масла получаютъ примитивнымъ экстрагированіемъ спиртными жидкостями, въ Японіи — отгонкой перегрѣтымъ паромъ.

### 139. Къ вопросу объ изученіи гидро- логіи нашего дальняго востока.

*А. М. Осендовскаго.*

(Получено 3 іюля).

Всѣ анализы были произведены лѣтомъ 1903 года въ лабораторіи Уссурійской желѣзной дороги. Значительное содѣйствіе оказало мнѣ Общество изученія Амурскаго Края, секретаремъ котораго во время службы моей во Владивостокѣ я имѣлъ честь состоять. Означенная работа была предложена мною для напечатанія въ «Запискахъ Общества изслѣдованія Амурскаго края», но во время военныхъ дѣйствій Общество, очевидно, распалось, и всѣ запросы мои къ нему отъ 16/III. 1904, 10/VI. 1904, 21/IV. 1905, 2/VIII. 1905 и 23/XII. 1906 гг. выяснили мнѣ то обстоятельство, что Общество болѣе не функционируетъ. Это даетъ мнѣ право помѣстить предлагаемое изслѣдованіе въ иномъ органѣ, такъ какъ, быть можетъ, оно принесетъ извѣстную пользу въ дѣлѣ изученія нашей окраины.

Долженъ оговориться, что подробное изслѣдованіе воды Тихаго океана, а также рѣки Лефу мною направлено въ Горный Журналъ въ виду его спеціальнаго значенія. Кромѣ того, химическій составъ воды изслѣдовался въ водѣ, фильтрованной черезъ бумажный фильтръ. Взвѣшенные (суспендированныя) вещества въ нефiltroванныхъ пробахъ воды. Опредѣленія сдѣланы для 1 литра въ доляхъ грамма. Для анализовъ выпаривались большія количества воды (до 25 литровъ), анализы представляютъ среднія числа изъ не менѣе какъ двухъ параллельныхъ изслѣдованій.

**Примѣчаніе.** Мною была специально подвергнута анализу вода р. Сунгари (см. стр. 1079.), взятая въ предѣлахъ городской черты включая деревню Фу-да-двянъ. Анализъ произведенъ по схемѣ, предложен-

	Бухта Золотой Рогъ (рейдъ Влади- востокъ).	Амурскій заливъ (противъ м. Створнаго).	Уссурийскій заливъ (около остр. Скрыплева).	Заливъ Петра Большаго (на югъ отъ острова Аскольда).	Бухта Экспедиціи.	Японское море (с.-в. отъ остр. Матусимы).	Великій Океанъ (150 миль отъ остр. Сан- богъ).
Въ 1000 куб. сантим. фильтрованной воды граммовъ:							
Удѣльн. вѣсъ при 15°	1,0348	1,0300	1,0311	1,0271	1,0349	1,0320	1,0322]
Плотнаго остатка	35,5902	34,8184	34,8471	34,6332	36,8750	36,5006	36,7510
SiO <sub>2</sub>	0,0020	—	—	—	0,0017	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0029	0,0027	0,0011	—	0,0031	—	—
NaCl	25,58	25,61	25,80	25,60	26,10	25,89	25,88
NaBr	0,24	0,26	0,30	0,21	0,28	0,28	0,19
J <sub>2</sub>	слѣды	—	слѣды	—	слѣды	—	—
MgCl <sub>2</sub>	5,68	4,09	5,08	4,72	4,91	4,99	41,7
CaSO <sub>4</sub>	1,42	1,46	1,40	1,53	1,70	1,46	1,59
MgSO <sub>4</sub>	1,02	1,12	1,12	1,06	1,25	1,09	1,13
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,34	1,30	1,29	1,27	1,38	1,30	1,29

Примѣчаніе. Миллиграммы и ихъ десятыя доли откинуты, какъ это рекомендуется Дж. Филиппсомъ для анали-  
зовъ морской воды.

## Рѣки Уссурійскаго края.

Амуръ около Хабаровска.		Уссури.	Хорь.	Имант.	1-я рѣка.	Суэань (сред. те- чень).	Майхэ.	Свѣанка.
Составныя части.		Въ 1000 куб. сантим. филь- трованной воды граммовъ:						
CaCO <sub>3</sub>	0,1174	0,1281	0,1162	0,0979	0,1220	0,0158	0,0827	0,1060
MgCO <sub>3</sub>	0,0211	0,0192	0,0190	0,0200	0,0222	0,0081	0,0188	0,0094
SiO <sub>2</sub>	0,0061	0,0005	0,0010	0,0077	0,0080	—	0,0056	0,0041
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0020	0,0008	—	—	0,0026	—	0,0019	—
CaSO <sub>4</sub>	0,0081	0,0027	0,0237	0,0543	0,0371	0,0029	0,0031	0,0244
MgSO <sub>4</sub>	0,0278	—	0,0080	—	—	—	0,0105	0,0363
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0031	—	—	слѣды.	—	0,0048	0,0018	—
NaCl+KCl	0,0020	0,0086	0,0100	0,0111	0,0104	0,0021	слѣды	0,0192
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0050	—	—	—	0,0037	0,0040	—	—
Органич. вещ.	0,0031	—	—	—	0,0231	0,0087	—	0,0180
Сумма.	0,1957 гр. 195,7 млгр.	0,1539 гр. 159,9 млгр.	0,1779 гр. 177,9 млгр.	0,1730 гр. 173 млгр.	0,2291 гр. 229,1 млгр.	0,0465 гр. 46,5 млгр.	0,1244 гр. 124,4 млгр.	0,1274 гр. 127,4 млгр.
Взвѣшен. вещ.	0,1050	0,0419	0,0410	0,0317	0,0670	0,0506	0,0623	0,0685
Плотн. остатка безъ прокал.	0,2101	0,1628	0,1796	0,2010	0,2483	0,0599	0,1271	0,1500



Составная часть.	Седими.	Мо (въ устьѣ).	Лефу (въ устьѣ).	Даубихъ.	Улахъ.	Судзухъ.	Бикинъ.	Суифунгъ.	Сунчаа (въ устьѣ).	Озеро Ханка (южн. часть).
		Въ 1000 куб. сантим. фильтрованной воды граммовъ:								
$\text{CaCO}_3$	0,0226	0,0710	0,1372	0,0958	0,1304	0,1127	0,0087	0,0970	0,1060	0,0252
$\text{MgCO}_3$	0,0096	—	0,0223	0,0043	0,0020	0,0110	0,0077	0,0106	0,0187	0,0069
$\text{SiO}_2$	0,0182	0,0151	0,0218	0,0041	0,0062	0,0111	0,0053	0,0279	0,0093	0,0009
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,0067	0,0026	0,0049	—	—	—	0,0041	0,0029	0,0031	0,0032
$\text{CaSO}_4$	0,0088	0,0031	0,0223	0,0081	—	0,0100	0,0044	0,0266	0,0190	—
$\text{MgSO}_4$		0,0360	—	—	—	0,0125	0,0170	0,0090	—	—
$\text{Na}_2\text{SO} + \text{K}_2\text{SO}_4$	0,0101	—	0,0061	0,0027	—	—	—	0,0117	0,0121	0,0038
$\text{NaCl} + \text{KCl}$	0,0026	0,0091	0,0200	0,0105	0,0067	—	—	0,0276	0,0191	0,0026
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	—	0,0061	—	—	—	—	—	0,0047	—	—
Орган. вещ.	0,0062	0,0100	0,0092	—	—	—	—	0,0208	0,0089	0,0028
Сумма	0,0848 гр. { 84,8 мгр.	0,1711 гр. 171,1 мгр.	0,2448 гр. 244,8 мгр.	0,1255 гр. 125,5 мгр.	0,1453 гр. 145,3 мгр.	0,1573 гр. 157,3 мгр.	0,0472 гр. 47,2 мгр.	0,2388 гр. 238,8 мгр.	0,1972 гр. 197,2 мгр.	0,0454 гр. 45,4 мгр.
Вѣщ. вещ.	0,0481	0,0506	0,0321	—	—	—	0,0610	0,1020	0,1123	0,0602
Плотн. остатка (безъ прокал.)	0,1094	0,2023	0,2668	0,1270	0,2115	0,2161	0,0807	0,3076	0,2138	0,1032

## Рѣзки Манчжуріи.

Составныя части.	Въ 1,000 куб. сантим. фильтрованной воды граммовъ.					
	Сунгари 3 версты выше Харбина.	Сунгари ниже Харбина противъ такъ называемаго Затона.	Понни выше города Цицкара.	Шахъ.	Ляохъ.	Ушачу-Хубу (погран. между Уссури-краемъ и Манчжуріей).
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	0,1648	0,1692	0,1286	0,0798	0,1055	0,0636
$\text{MgCO}_3$ . . . . .	0,0231	0,0336	0,0201	0,0094	0,0109	0,0115
$\text{SiO}_2$ . . . . .	0,0280	0,0278	0,0372	0,0063	0,0058	0,0070
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . .	0,0063	0,0067	0,0059	0,0035	—	—
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	0,0150	0,0153	0,0146	0,0072	0,0061	0,0100
$\text{MgSO}_4$ . . . . .	—	0,0032	0,0040	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .	0,0135	0,0124	0,0099	0,0041	0,0115	0,0062
$\text{NaCl} + \text{KCl}$ . . .	0,0076	0,0088	0,0079	0,0090	0,0061	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	0,0033	0,0052	0,0042	—	—	—
Органическихъ ве- ществъ . . . . .	0,0200	0,0327	0,0198	0,0200	0,0231	0,0068
Сумма . . . . .	0,2816 гр.	0,3159 гр.	0,2522 гр.	0,1393 гр.	0,1690 гр.	0,1052 гр.
Възвѣшенныхъ ве- ществъ . . . . .	281,6 мгр.	315,9 мгр.	252,2 мгр.	139,3 мгр.	169,0 мгр.	105,2 мгр.
	0,8170	0,9091	1,0505	0,0712	0,0481	0,0506

ной для гигиеническихъ испытаній питьевой воды. Исполнено это въ 1900 году въ іюнѣ по порученію Краснаго Креста.

Раствореннаго кислорода . . . . .	6,1	миллиграмовъ въ 1 литрѣ
Черезъ 3 дня . . . . .	3,7	» » — »
Твердаго остатка . . . . .	403,2	» » — »
Свободной и полусвязанной $\text{CO}_2$ . . . . .	207,4	» » — »
Взвѣшенныхъ механ. веществъ . . . . .	810,0	» » — »
Жесткость въ немецк. град. . . . .	19°,8	» » — »
Амміака . . . . .	8,8	» » — »
Азотной кислоты $\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	1,9	» » — »
Азотистой » $\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,7	» » — »
Кислорода для окисл. орг. вещ. . . . .	5,18	» » — »
Фосфорн. кисл. $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,3	» » — »

Бактеріологъ Луни опредѣлилъ до 29800 бактерій для 1 куб. см.

Высокое содержаніе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  доказываетъ сильное загрязненіе воды р. Сунгари отбросами человѣческой жизни, но я полагаю, что доставленная мнѣ Краснымъ Крестомъ проба была набрана нѣсколько ниже русскаго Харбина—Пристани, а именно въ чертѣ многотысячной деревни Фуда-Дзянь, чрезвычайно грязный, какъ всѣ вообще города китайцевъ. Фуда-Дзянь (кит. городъ, но русскимъ управленіемъ разжалованный до наименованія деревни) до такой степени загрязненъ, почва его такъ пропитана бактеріями и органическими остатками, что всѣ колодцы Фуда-Дзяня обнаруживаютъ высокое процентное содержаніе и  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{M}_x\text{S}_y$ , не говоря уже, конечно, объ азотистыхъ соединеніяхъ <sup>1)</sup>.

#### 140. Показатели преломленія нѣкоторыхъ маселъ и жидкихъ жировъ, обращающихся на рынкѣ дальняго востока.

А. М. Осендовскаго.

(Получено 17 іюня).

Опредѣленія велись при 15°; пламя натріевоe. Поправка=0,00037 (15°):

		Показатель преломленія.
Масло изъ кедровыхъ орѣховъ Камчатки		
	очищенное	1,47182
•	маковое китайское	» [ту-ю] 1,47738
•	кунжутное китайское	» 1,47410

<sup>1)</sup> Въ предлагаемой работѣ существенную помощь оказалъ мнѣ мой лаборантъ Т. В. Усищевъ.



» бобовое южнокитайское	» [ту-ю]	1,47561
» » маньчжурское	» [лю-ту-ю]	1,47601
» хлопчатниковое южнокитай-		
ское	» [шин-хуан-ю]	1,47425
Сало свиное топленое китайское		1,47201
Китовый жиръ Охотскаго моря, свѣжій,		
продажный		1,47932
Тресковый жиръ съ о. Беринга		1,48596
Свѣжая ворвань изъ Анадырскаго края		1,48400

#### 141. Къ вопросу объ извлеченіи сѣры изъ рудъ по способу Дюбрейля.

*А. М. Оссендовскаго.*

(Получено 13 іюня).

Дюбрейль предложилъ способъ извлеченія сѣры изъ ея самородныхъ рудъ кипяченіемъ послѣднихъ съ крѣпкимъ растворомъ  $\text{CaCl}_2$ . Употребляется обыкновенно для этой цѣли растворъ удѣльнаго вѣса 1,4510, содержащій по Герлаху 41,96%  $\text{CaCl}_2$ , температура кипѣнія котораго  $120^{\circ},3$ , а слѣдовательно выше температуры плавленія сѣры ( $111^{\circ},3—114^{\circ},8$ ). Расплавившаяся сѣра, будучи удѣльно тяжелѣе, падаетъ на дно экстракціоннаго цилиндра, а вещества битуминозныя всплываютъ и отчерпываются.

Мнѣ былъ доставленъ изъ Ньян-до-фу (Южный Китай) сильно битуминозный образецъ сѣры, который и былъ очищенъ по способу Дюбрейля, причемъ анализъ полученной этимъ путемъ комовой сѣры (тщательно высушенной) далъ слѣдующіе результаты:

	Черезъ 1 ч. кипяченія съ раств. $\text{CaCl}_2$ .	Черезъ 3 ч.	Черезъ 5 ч.
Нерастворимой въ $\text{CS}_2$ сѣры . . . . .	10,77%	11,63%	16,89%
Органическихъ веществъ . . . . .	2,13	0,25	0,08
Золы . . . . .	2,17	2,30	2,33

Кипяченіе велось въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Въ первоначальномъ, взятомъ до кипяченія, образцѣ самородной сѣры было 23,54% смолистыхъ, битуминозныхъ веществъ.

#### 142. О японскомъ Metal-pasta.

*А. М. Оссендовскаго.*

(Получено 13 іюля).

Металлъ этотъ прекрасно выливается въ формахъ, даетъ отчетливые слѣпки, легко шлифуется и полируется, почему и слу-

кить для массы подѣлокъ: изящныя шкатулки, чернильницы, перьевницы и прочія бездѣлушки. Цвѣтъ сѣрый, строеніе металла волокнистое, точка плавленія  $157^{\circ}$ .

Результаты анализа:

Желѣза (Fe) . . . . .	80,21%
Цинка (Zn) . . . . .	0,83
Сѣры (S) . . . . .	17,33
Углерода (C) . . . . .	0,71
Селена (Se) . . . . .	слѣды
Мышьяка (As) . . . . .	слѣды

Изъ данныхъ анализа явствуется, что metal-pasta по своему составу близокъ къ желѣзистымъ цементамъ и къ металлу Спенса служащимъ для соединенія желѣза съ желѣзомъ, деревомъ и бетономъ.

### 143. Японскій іодъ.

*А. М. Осендовскаго.*

(Получено 25 августа).

Какъ извѣстно, производство іода въ Японіи довольно распространено и на парижской выставкѣ 1900 года этотъ экспонатъ удостоился одобренія жюри. Іодъ добывается почти исключительно изъ водорослей, растущихъ около береговъ Японскаго архипелага. Для этой цѣли ловятъ водоросли и, высушивая ихъ на солнцѣ, подвергаютъ затѣмъ переработкѣ. На небольшихъ заводахъ, вырабатывающихъ іодъ, покупаютъ выбрасываемыя моремъ и подвергшіяся уже гніенію водоросли.

Въ сѣверной части Японіи преобладаютъ слѣдующіе сорта водорослей:

<i>Fucus vesiculosus</i> содерж. іода . . .	0,7410%
<i>Laminaria stenophyllae</i> » » . . .	0,4235%

Въ южныхъ водахъ:

<i>Fucus serratus</i> содержитъ іода . . .	0,7965%
» <i>digitatus</i> » » . . .	1,2012%
<i>Laminaria saccharina</i> » » . . .	0,4174%

Послѣ извлеченія іода изъ «вареш», остатки употребляютъ въ качествѣ удобрения, съ содержаніемъ азота до 3,8%, калия—10,8% и фосфорной кислоты—0,55%.

Въ продажномъ японскомъ іодѣ всегда содержится около 0,6% NaJ и KJ.

# 144. Къ опредѣленію составныхъ частей гидравлическихъ цементовъ путемъ титрованія. *К. Дементьева.*

(Получено 3 іюля).

Примѣняя нѣкоторыя, авторомъ выработанныя условія, возможно перевести всѣ составныя части собственно портландъ-цемента (не исключая и кремнекислоты) въ растворъ при дигерированіи тонко-измельченной навѣски вещества съ разбавленною соляною кислотою. Если примѣнить для растворенія цемента титрованный растворъ соляной кислоты, то путемъ обратнаго титрованія съ нормальнымъ растворомъ фдкого натра возможно количественно опредѣлить нѣкоторыя составныя части цемента.

Первое титрованіе раствора цемента въ разбавленной соляной кислотѣ норм.  $\text{NaHO}$  происходитъ на холоду безъ примѣненія индикатора. Указаніемъ конца реакціи служитъ не исчезающая при взбалтываніи отъ лишней капли щелочи муть. Этотъ моментъ соотвѣтствуетъ насыщенію щелочью всей свободной кислоты. Затѣмъ прибавляютъ 2--3 капли спиртоваго раствора фенолфталеина и продолжаютъ титрованіе на холоду до появленія не исчезающей фіолетовой окраски жидкости. Число куб. сант. норм.  $\text{NaHO}$ , расходуемыхъ при этомъ, соотвѣтствуетъ содержанію гидроокисей алюминія и желѣза. [Если по общеизвѣстному методу опредѣлить въ растворѣ цемента путемъ титрованія съ хамелеономъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то по разности найдемъ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ].

До сихъ поръ мы вели титрованіе на холоду. Если подогрѣть жидкость, то усмотримъ, что по мѣрѣ нагрѣванія окраска жидкости ослабѣваетъ и наконецъ исчезаетъ.

Если теперь продолжать титрованіе при нагрѣваніи до появленія не исчезающей и при кипяченіи фіолетовой окраски, то число куб. сант., израсходованныхъ при этомъ титрованіи при возвышенной температурѣ, умноженное на 2, дастъ процентное содержаніе окиси магнезіи въ изслѣдуемомъ цементѣ, въ предположеніи, что для анализа была взята навѣска въ 1 граммъ. Авторъ объясняетъ указанное обстоятельство на основаніи слѣдующихъ положеній:

I. При нагрѣваніи образуется нерастворимый въ водѣ трехмагнезіальный силикатъ ( $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) изъ кремнекислоты, цемента и гидроокиси магнезіи, выдѣляющейся по мѣрѣ приливанія къ предварительно нейтрализованной жидкости норм.  $\text{NaHO}$ .



II. При возвышенной температурѣ сродство  $MgO$  къ активной  $O_2$  сильнѣе сродства къ ней  $CaO$ . [Въ смѣси окисей кальція и магнія, при недостаточномъ для связыванія обоихъ основаній количествахъ активной  $SiO_2$ , образуется преимущественно силикатъ магнія].

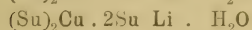
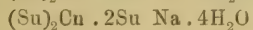
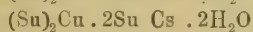
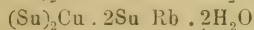
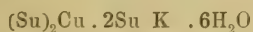
Опыты, произведенные съ различными гидравлическими вяжущими веществами, доказали возможность количественнаго опредѣленія путемъ титрованія  $MgO$  при помощи дѣятельной кремнекислоты. Съ другой стороны удалось въ нѣкоторыхъ цементахъ (напр. романъ-цементъ зав. Шмидта и др.) доказать возможность опредѣленія и кремнекислоты объемнымъ способомъ при помощи соединеній магнія.

Вопросъ о примѣнимости указаннаго способа для объемнаго опредѣленія кремнекислоты и  $MgO$  для всѣхъ вообще гидравлическихъ вяжущихъ веществъ, а также при изслѣдованіи и другихъ веществъ, напр. глинъ, известняковъ, доломитовъ, растворимаго стекла и т. п. остается пока открытымъ. Изслѣдованія въ этомъ направленіи производятся въ лабораторіи минеральной технологіи и строительныхъ матеріаловъ Кіевскаго Политехническаго Института.

#### 145. О біуретовой реакціи. Л. А. Чугаева.

(Получено 7-го Сентября).

Дѣйствуя ѣдкими щелочами на водноспиртовые растворы уксусной соли (или  $CuCl_2$ ) и сукцинимида, взятаго въ избыткѣ, авторъ получилъ рядъ комплексныхъ соединенийъ, построенныхъ по общему типу:  $(Su)_2Cu \cdot 2SuMe \cdot nH_2O$  ( $Me$ —щелочной металлъ). Были получены слѣдующія соединенія:



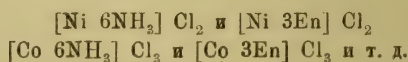
Всѣ эти вещества хорошо кристаллизуются и въ твердомъ видѣ отличаются большой прочностью.

Наоборотъ водные растворы ихъ постоянны только въ присутствіи спирта и избытка щелочнаго соединенія сукцинимида  $Su Me$ ; въ чистой же водѣ они легко разлагаются съ выдѣленіемъ  $Cu(OH)_2$ .

Соединенія K, Rb и Cs—краснаго цвѣта <sup>1)</sup> съ фіолетовымъ отѣнкомъ. Соединенія натрія и литія—яркаго ультрамаринаго цвѣта. Въ этомъ различіи рѣзко отражается существованіе двухъ группъ щелочныхъ металловъ:



По своему составу и цвѣту описанныя соединенія тѣсно при-  
мыкають къ тѣмъ, образованіемъ которыхъ объясняется существо-  
ваніе т. наз. біуретовой реакціи протеиновыхъ тѣлъ. Отъ этихъ  
последнихъ комплексовъ наши соединенія отличаются во-первыхъ  
меньшей прочностью по отношенію къ разлагающему дѣйствию воды,  
и во-вторыхъ еще тѣмъ, что одной молекулѣ біурета здѣсь соот-  
вѣтствуютъ 2 молекулы сукцинимиды, совершенно подобно тому,  
какъ 2 молекулы амміака эквивалентны 1 молекулѣ этилендиамину  
въ соединеніяхъ:



Сопоставляя результаты настоящей работы съ рядомъ другихъ  
ислѣдованій, произведенныхъ различными авторами и посвящен-  
ныхъ изученію комплексныхъ соединеній металло-амміачнаго типа,  
авторъ приходитъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Біуретовая реакція является по всей вѣроятности однимъ изъ  
многочисленныхъ проявленій способности, присущей  $NH_2$ —группѣ,  
образовать комплексныя соединенія съ тяжелыми металлами (осо-  
бенно VIII группы періодической системы).

2) По аналогіи съ цѣлымъ рядомъ другихъ комплексовъ, можно  
думать, что при образованіи біуретовыхъ соединеній атомъ мѣди  
вступаетъ (дополнительными сродствами) въ непосредственную связь  
съ двумя амидными группами, причемъ происходитъ замыканіе  
кольца, напр.:



3) Разсматривая съ этой точки зрѣнія строеніе біуретовыхъ со-  
единеній, мы получаемъ возможность бросить свѣтъ на истинное

<sup>1)</sup> Съ солями никкеля получаютъ въ соответствующихъ условіяхъ  
соединенія желтаго цвѣта, изслѣдованіе которыхъ еще не закончено.

значеніе тѣхъ условій, при которыхъ, согласно Шиффу <sup>1)</sup>, только и могутъ образоваться (постоянные по отношенію къ водѣ) комплексы біуретоваго типа. Однимъ изъ такихъ условій является наличность въ частицѣ даннаго соединенія двухъ группировокъ  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{NH}_2$  или  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , связанныхъ или непосредственно между собой, или съ однимъ общимъ атомомъ (C, N). Легко видѣть, что именно при указанныхъ условіяхъ могутъ возникнуть при участіи атома мѣди пяти или шестичленные циклы, подобные представленнымъ выше.

Но, какъ было въ свое время указано авторомъ, комплексы, возникающіе изъ своихъ компонентовъ съ образованіемъ пяти или шестичленного цикла, при прочихъ равныхъ условіяхъ, обыкновенно обладаютъ наибольшей прочностью. Съ другой стороны понятно, что если способность къ образованію мѣдныхъ соединеній біуретоваго типа и присуща весьма разнообразнымъ тѣламъ, содержащимъ амидную группу (по всей вѣроятности, въ сосѣдствѣ съ опредѣленными группами электроотрицательнаго характера), то изъ этого еще не слѣдуетъ, чтобы способность эта всегда должна была проявляться въ доступной для наблюденія формѣ. Наоборотъ, вполне возможно, что послѣднее будетъ имѣть мѣсто только въ опредѣленныхъ случаяхъ, когда образующіяся соединенія, благодаря наличности извѣстныхъ благопріятныхъ условій, станутъ достаточно прочными для того, чтобы могли быть легко замѣчены и выдѣлены въ свободномъ состояніи.

Наиболѣе существенными изъ такихъ благопріятныхъ условій, по нашему мнѣнію, и является возможность образованія 5 и 6 членныхъ цикловъ при участіи атома мѣди (или никеля).

4) Относительно роли, которую играютъ при образованіи біуретовыхъ комплексовъ ѣдкія щелочи, можно думать, что она сводится къ повышенію основнаго характера амидныхъ группъ, ослабленнаго сосѣдствомъ такихъ остатковъ, какъ CO, CS и т. п.

Продолжающееся изслѣдованіе автора будетъ посвящено вопросу о дальнѣйшихъ, еще не вполне выяснившихся подробностяхъ строенія біуретовыхъ комплексовъ.

Работа сдѣлана въ химич. лабораторіи Импер. Москов. Техническаго Училища.

<sup>1)</sup> Lieb, Ann. 299, 236.



# 146. О содержаніи холестерина въ жирахъ и нефтяхъ и о вытекающей отсюда генетической связи между ними.

*М. А. Ракузина.*

(Получено 10 августа).

Работы Чугаева и Маркуссона надъ холестериномъ побудили меня испытать, нѣтъ ли холестериновыхъ продуктовъ въ нефтяхъ и ея дериватахъ. На цѣломъ рядѣ продуктовъ изъ нефтей различныхъ мѣсторожденій я убѣдился, что почти всѣ они даютъ реакціи Чугаева на холестеринъ, какъ съ хлористымъ ацетиломъ въ присутствіи  $ZnCl_2$ , такъ и въ особенности хорошо съ трихлоруксусной кислотой. Во всѣхъ случаяхъ интенсивность окрашиваній возрастаетъ съ угломъ вращенія.

Замѣчательно, что въ американскихъ минеральныхъ маслахъ съ ничтожнымъ вращеніемъ окрашиванія весьма интенсивны. Очевидно это—продукты сильно рацемизованные.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ окрашиванія весьма красивы, и почти вполне совпадаютъ съ окрашиваніями, даваемыми бѣлымъ рыбьимъ жиромъ и т. п.

Дихлоруксусная кислота дѣйствуетъ менѣе интенсивно, а монохлоруксусная кислота вовсе не даетъ реакціи.

Выводы: а) Въ рыбьихъ жирахъ содержаніе холестерина пропорціонально углу вращенія.

б) Въ минеральныхъ маслахъ (кавказскихъ) содержаніе холестериновыхъ продуктовъ возрастаетъ съ угломъ вращенія, а слѣдовательно и съ уд. вѣсомъ, точкой кипѣнія, вязкостью и цвѣтомъ погоновъ.

в) Содержаніе холестериновъ въ нефтяхъ есть новый доводъ въ пользу органической (а можетъ быть и специально рыбной) теоріи происхожденія нефти. Географическія и другія соображенія подтверждаютъ сказанное.

Работа въ различныхъ направленіяхъ продолжается. Подробности будутъ сообщены впослѣдствіи.

## 147. Оптическое изслѣдованіе Галиційскихъ нефтей. *М. А. Ракузина.*

(Получено 10-го августа).

Послѣ моихъ первыхъ работъ появилась работа Павлевскаго <sup>1)</sup>. Въ виду односторонности выводовъ этой работы я на-  
чѣнъ ее продолжать по выработанной мною схемѣ. Образцы мнѣ  
любезно доставилъ австрійскій геологъ Клаудіусъ Ангерманъ.

## 148. Къ вопросу о природѣ такъ называемыхъ аморфныхъ осадковъ. *П. П. Веймарна.*

(Получено 3-го сентября).

Въ одномъ изъ своихъ прежнихъ сообщеній я уже указывалъ,  
что нѣтъ основаній приписывать отдѣльнымъ зернамъ аморфныхъ  
осадковъ, получаемымъ при реакціи двойного обмѣна, отсутствіе пра-  
вильности строенія, т. е. считать ихъ за твердыя жидкости,  
такъ какъ главные критеріи для сужденія о кристалличности  
вещества, въ силу ранѣе разобранныхъ причинъ, для рассматри-  
ваемыхъ случаевъ неприменимы.

Теперь, на основаніи вновь полученныхъ мною эксперименталь-  
ныхъ данныхъ (нѣкоторые опыты требовали отъ 4 до 5 мѣсяцевъ)  
можно положительно утверждать, что большинство аморфныхъ осад-  
ковъ кристалличны и что самые мельчайшіе изъ нихъ являются  
продуктомъ микроскопическихъ недоразвившихся кристалличе-  
скихъ зародышей.

Главнымъ основаніемъ для такого утвержденія послужило то  
обстоятельство, что удалось во первыхъ прослѣдить правильность  
увеличенія числа кристаллическихъ зародышей и уменьшенія  
ихъ величины въ зависимости отъ пересыщенія растворовъ, а во-  
вторыхъ доказать экспериментально ростъ такихъ зародышей, хотя  
въ очень мелкіе, но ясныя кристаллическіе индивидуумы.

Оставляя подробное описаніе для статьи, которая въ самомъ

<sup>1)</sup> Chemik Polski, 1905, стр. 337. Эта работа находится также въ явномъ  
противорѣчій съ новѣйшей работой Энглера (Chem. Ztg. 1906, 711).

непродолжительномъ времени будетъ доставлена въ редакцію журнала, я здѣсь лишь приведу общій выводъ, причемъ замѣчу, что наблюденныя явленія совершенно качественно одинаковы, какъ для солей вродѣ  $\text{BaSO}_4$ , такъ и для необратимыхъ коллоидовъ въ родѣ  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ; для послѣднихъ лишь требуется значительно большее время соприкосновенія съ водою (растворителемъ), дабы получить ясные кристаллическіе индивидуумы (время это, въ зависимости отъ пересыщенія, при которомъ получены студень, колеблется отъ нѣсколькихъ дней до нѣсколькихъ мѣсяцевъ).

Общій выводъ настоящаго изслѣдованія можетъ быть формулированъ такъ: аморфныя осадки являются непосредственнымъ продолженіемъ мелкозернистыхъ кристаллическихъ, и самыя мельчайшіе изъ нихъ представляютъ совокупность микроскопическихъ недоразвившихся кристаллическихъ зародышей.

Только въ предѣлѣ студни или куски ихъ, полученные механическимъ путемъ, совершенно прозрачны и не дифференцированы подъ микроскопомъ на отдѣльныя зерна, какъ ближайшіе аналоги, по своему строенію, обыкновенныхъ жидкостей, могутъ быть называемы твердыми жидкостями.

## 149. Пересыщеніе, какъ основная причина коллоидальнаго состоянія. П. П. Веймарна.

(Получено 3-го сентября).

Авторъ изслѣдовалъ, какую роль играетъ пересыщеніе на величину кристаллическихъ зародышей и на ихъ число.

Замѣченныя правильности позволяютъ утверждать, что основной причиной коллоидальнаго состоянія является сильное пересыщеніе и внѣ его немислимо образованіе ни гидрозолей, ни студней, какъ неразстворимыхъ, такъ и растворимыхъ соединеній.

Подробности въ статьѣ.



## 150. Механизмъ растворенія такъ называемыхъ коллоидальныхъ простыхъ тѣлъ.

*П. П. Веймарна.*

(Получено 3-го сентября).

Въ предыдущемъ сообщеніи высказано положеніе, что пересыщеніе есть основная причина коллоидальнаго состоянія соединений; естественно напрашивается мысль, не той ли же причиной обусловлено коллоидальное состояніе простыхъ тѣлъ. Если признать, что и въ этомъ случаѣ играетъ ту же роль пересыщеніе, то *à priori* можно вывести свойства получаемыхъ растворовъ.

Такъ какъ простыя твердыя тѣла обладаютъ растворимостью въ водѣ во много разъ меньшей, чѣмъ та, которую имѣютъ вещества, разобранныя раньше, то и при меньшихъ концентраціяхъ, участвующихъ въ возстановленіи растворовъ, должны по предшествующему получаться кристаллическіе зародыши столь малой величины, что они не будутъ по отдѣльности видимы въ микроскопѣ, даже при максимальныхъ увеличеніяхъ; это первое; во-вторыхъ для многихъ изъ нихъ, а именно металловъ, обладающихъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, нельзя ожидать рѣзкаго проявленія силъ сдѣвленія между растворителемъ и кристаллическими зародышами, поэтому весьма часто застудиваніе немыслимо при малыхъ и среднихъ концентраціяхъ; въ этихъ случаяхъ выпавшій осадокъ, состоящій изъ механическаго соположенія ультрамикроскопическихъ зародышей, по устраненіи причинъ, вызвавшихъ его выпаденіе, естественно долженъ вновь переходить въ растворъ и оставаться въ немъ до тѣхъ поръ, пока не увеличатся размѣры зародышей вслѣдствіе хотя и медленнаго, но несомнѣнно идущаго кристаллизаціоннаго процесса (увеличеніе бѣльшихъ зародышей на счетъ растворенія меньшихъ). При большихъ концентраціяхъ надо ожидать, если не образованія студня, то быстро разрушающихся ячеекъ: осадокъ въ томъ случаѣ будетъ состоять изъ пленокъ, уже болѣе не растворяющихся.

Для тѣлъ же съ меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ надо ждать образованія студней, вновь въ растворъ не переходящихъ.

Вообще явленіе застудиванія тѣсно связано съ силами сдѣвленія, — какъ между растворителемъ и кристаллическими зародышами, такъ и между послѣдними; отъ этого условія зависитъ во-первыхъ,

способность осадка вновь растворяться, а во-вторыхъ, предѣльное значеніе концентрацій, при которыхъ растворы еще устойчивы.

Примѣромъ застудивающихъ простыхъ тѣлъ можетъ служить Se, а не застудивающихъ Ag.

Изложенные выводы подтверждаются существующими экспериментальными данными, я же ихъ только нѣсколько дополнилъ микроскопическими изслѣдованіями какъ осадка, такъ и очень крѣпкихъ растворовъ коллоидальнаго серебра.

Мною было приготовлено коллоидальное серебро по способу Кери Ли, исходя изъ 30 гр.  $\text{AgNO}_3$ ; весь осадокъ былъ собранъ на фильтр <sup>1)</sup> и промытъ 800 кб. см. 7% раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Небольшое количество синяго осадка было взмучено въ 7% растворѣ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и капля такого раствора была подвергнута микроскопическому изслѣдованію (2340 разъ) и зафотографирована.

Въ микроскопическомъ препаратѣ осадокъ расположился скопленіями весьма разнообразными какъ по линейнымъ размѣрамъ, такъ и по толщинѣ.

Наиболѣе толстыя части окрашены въ темный голубовато-зеленый цвѣтъ, меньшей толщины въ густой оранжево-красный и отдѣльныя мельчайшія скопленія, какъ бы зерна, окрашены въ яркій рубиново-красный цвѣтъ. Такая картина ясно указываетъ, что здѣсь имѣется механическое соположеніе чрезвычайно мелкихъ частицъ, и уясняетъ, между прочимъ, измѣненіе окраски растворовъ отъ малиново-красныхъ съ оранжевымъ оттѣнкомъ до рубиново-красныхъ и желтыхъ.

Затѣмъ полученный осадокъ Ag растворялся въ водѣ и были микроскопически изслѣдованы болѣе интенсивно окрашенные растворы; малиново и темно-рубиново красные эти растворы только въ очень тонкихъ слояхъ пропускаютъ свѣтъ и тогда кажутся прозрачными; въ отраженномъ свѣтѣ сильно опалесцируютъ. Подъ микроскопомъ можно было замѣтить, что на свѣтло-оранжевомъ полѣ раствора непрерывно движутся, быстро колеблясь, мельчайшія частицы ярко-краснаго цвѣта; хотя подобное движеніе мною наблюдалось неоднократно при разсматриваніи взмученныхъ осадковъ, но здѣсь оно болѣе рѣзко выражено и только высыханіе препарата его останавливаетъ.

<sup>1)</sup> Для этого употреблялись вложенные другъ въ друга спеціальные фильтровальные колпаки Шлейхера и Шюля, не пропускающіе и самыхъ тонкихъ осадковъ; а затѣмъ растворъ Ag фильтровался чрезъ особо плотный фильтръ той же фирмы № 590.

Высохшій препаратъ, который я зафотографировалъ, состоитъ изъ большей части изъ мельчайшихъ скопленій свѣтло-красныхъ (иногда лишь розоватыхъ) частицъ, въ нѣкоторыхъ же мѣстахъ скопленія эти значительнѣе и имѣютъ большую толщину и окрашены въ различные оттѣнки темно-оранжево-краснаго и оливково-оранжеватаго цвѣтовъ.

Въ болѣе разбавленныхъ растворахъ коллоидальнаго серебра взвѣшенныхъ частицъ значительно меньше и въ рубиново-красныхъ прозрачныхъ въ сравнительно толстыхъ слояхъ <sup>1)</sup> ихъ совершенно имѣть не удается.

Но послѣднія изслѣдованія съ ультра-микроскопомъ позволяютъ съ увѣренностью считать, что и въ нихъ имѣются взвѣшенныя частицы, но лишь меньшихъ размѣровъ.

Такимъ образомъ становится несомнѣннымъ, что пересыщеніе является и здѣсь причиной коллоидальности.

Устраняя пересыщеніе, т. е. осуществляя реакціи медленнаго восстановления или подвергая взмученный въ растворителѣ мелкій осадокъ (напр. для Se и S) колебаніямъ температуры, получаютъ вещество, какъ насъ учатъ многочисленныя опытыя данныя, въ сущности кристаллическомъ состояніи.

Сопоставляя вмѣстѣ добытые результаты, необходимо придти къ выводу, что гидрозоль есть съ одной стороны система, по нѣкоторымъ свойствамъ весьма мало отличающаяся отъ растворовъ веществъ, которыя въ нихъ сильно ассоціированы <sup>2)</sup> (особенно для редѣльныхъ случаевъ), а съ другой стороны гидрозоль недалеко стоитъ отъ обыкновенной эмульсіи, приближаясь къ ней по мѣрѣ увеличенія размѣровъ кристаллическихъ зародышей.

Такая природа гидрозолей обуславливаетъ всѣ ихъ иногда удивительныя свойства.

Процессы, вліяющіе на скорость роста кристалловъ или на ихъ растворимость, въ обычныхъ случаяхъ благодаря малости частицъ, находящихся въ гидрозольномъ растворѣ, здѣсь вліяютъ съ особой ослѣпительностью.

Наконецъ, химическія воздѣйствія на поверхность подвѣшен-

<sup>1)</sup> Растворъ, налитый въ пробирку и разсматриваемый противъ источника свѣта показываетъ полную прозрачность.

<sup>2)</sup> Во всякомъ случаѣ здѣсь имѣется сродство свойствъ, а не тождество. Гидрозоли, точно также какъ и студни, представляютъ системы изъ двухъ частей: жидкой (насыщенный растворъ даннаго тѣла) и твердой (мельчайшіе взмученные кристаллическіе зародыши).



ныхъ частицъ, измѣненіе удѣльнаго вѣса растворителя, увеличеніе концентраціи съ проявленіемъ болѣе рѣзкаго дѣйствія силъ сцепленія,—всѣ эти факторы обусловливаютъ нарушенія равновѣсія и выпаденіе въ осадокъ раствореннаго такимъ образомъ вещества.

Когда удается устранить послѣдствія дѣйствій нѣкоторыхъ изъ перечисленныхъ факторовъ, то тѣмъ самымъ, естественно, система обратно возвращается въ прежнее состояніе гидрозоля.

Резюмируя все вышесказанное необходимо заключить, что пересыщеніе является во всѣхъ случаяхъ основной причиной образованія коллоидальныхъ растворовъ и студней; и внѣ его немислимо коллоидальное состояніе.

Такимъ образомъ явленія коллоидальности связываются въ одно стройное цѣлое и положеніе объ универсальности коллоидальнаго, аморфнаго и кристаллическаго состояній для вещества (какъ элементовъ, такъ и ихъ соединеній), высказанное мною еще раньше, подтверждено теперь вполне общностью и единствомъ причины, управляющей явленіями, наблюдаемыми при выдѣленіи веществъ изъ растворовъ различныхъ степеней пересыщенія

Подробности въ статьѣ.

### Протоколъ 122 засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи, 24-го марта 1906 г.

За отсутствіемъ предсѣдателя и его товарища предсѣдательствуетъ Н. М. Кижнеръ. Присутствуютъ 9 членовъ и 1 посторонній. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Библиотечаръ Отдѣленія сообщаетъ, что въ бібліотеку съ ноября 1905 г. по мартъ 1906 г. поступили слѣдующія сочиненія, которыя тутъ же были предложены для ознакомленія членамъ Отдѣленія:

Отъ авторовъ:

*Н. А. Шиловъ.* О сопряженныхъ реакціяхъ окисленія.

*В. Ф. Луининъ и А. Н. Щукаревъ.* Руководство къ калориметріи.

*А. Н. Щукаревъ.* Изслѣдованіе внутренней энергіи газообразно-жидкихъ системъ.

*Н. Д. Аверкіевъ.* О животномъ алкалоидѣ, выдѣленномъ изъ стерилизованнаго молока.

Овъ-же. Объ осажденіи золота въ кристаллическомъ видѣ алдегидомъ муравьиной кислоты.

*Д. К. Добросердовъ.* Хлорноватокислый алюминій, его гидраты и ходъ его разложенія при нагрѣваніи.

Овъ-же. Вѣсы и взвѣшиваніе.

Овъ-же. Итоги полувѣковаго труда. Къ 50-ти лѣтнему юбилею научно-литературной дѣятельности М. Бергло.

Овъ-же. 2 оттиска, относящіеся къ анализу хромовой кислоты, ея амміачной соли, никкеля и кобальта.

Овъ-же. 5 оттисковъ, относящіеся къ изслѣдованію гидратовъ и двойныхъ солей.

*А. М. Настюковъ.* О конденсаціи циклическихъ углеводовъ съ целлюлозой, глюкозой и муравьинымъ алдегидомъ.

*Е. В. Биронъ.* Изслѣдованіе хлорстаннаговъ типа  $\text{Me}_2^1\text{SnCl}_6$  и  $\text{Me}^{11}\text{SnCl}_6$ .

Овъ-же. 4 оттиска: о гидратахъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; теплосмкость водныхъ растворовъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; о побочныхъ реакціяхъ въ газовой цѣпи Грове; омыленіе водой азотнокислаго этила.

*А. Е. Арбузовъ.* О строеніи фосфористой кислоты и ея производныхъ.

*В. А. Плотниковъ.* О сложныхъ соединеніяхъ хлористаго и бромистаго алюминія.

Овъ-же. Электропроводность бромныхъ растворовъ.

*В. Тимофеевъ.* О теплотѣ образованія неводныхъ растворовъ. Отъ Д. К. Добросердова.

*О. Кюлингъ.* Объемный анализъ. Перев. Д. Добросердова. *Вантъ-Гоффъ.* О теоріи растворовъ. Перев. Д. Добросердова. *Нернстъ* и *Шенфлисъ.* Собраніе формулъ, относящихся къ дифференціальному и интегральному исчисленіямъ. Перев. Д. Добросердова.

Отдѣленіе приноситъ благодарность означеннымъ лицамъ и выражаетъ надежду, что его стремленіе образовать при библиотекѣ особый отдѣлъ монографій и диссертаций по химіи и впредь встрѣтитъ сочувственное отношеніе среди русскихъ ученыхъ.

#### С о о б щ е н і я :

*И. В. Егоровъ.* Объ этоксиундециленовой кислотѣ.

Желая получить кислоту съ двумя двойными связями состава  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , авторъ исходитъ изъ ундециленовой к-ты. Присоединивъ къ послѣдней  $\text{HBr}$  и подвергнувъ монобромундециленовую к-ту бро-

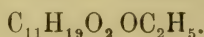
мированію по Гелль-Фольгардтъ-Зелинскому, авторъ получилъ бром-ангидридъ бромундециленовой к-ты. Полученная изъ бромангидрида кислота нагрѣвалась со спиртовымъ КНО. Послѣ разложенія НСІ полученнаго такимъ образомъ мыла выдѣленная к-та превращена въ метильный эфиръ, который кипѣлъ  $193^{\circ}$ — $195^{\circ}$  при 50 мм.; уд. в.

$d_0^0 = 0,9252$ ; содержитъ С — 69,28%; Н — 10,67%; требуется: для  $C_{11}H_{17}O_2CH_3$ : С — 73,47%; Н — 10,2%; для  $C_{11}H_{18}O_2CH_3OC_2H_5$ : С — 69,4%; Н — 10,7%.

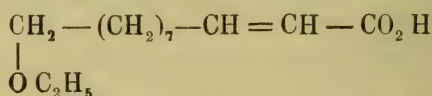
Іодное число и число омыленія оказались отвѣчающими составу:



Изъ метильнаго эфира была получена кислота, по числу омыленія и іодному отвѣчающая составу:



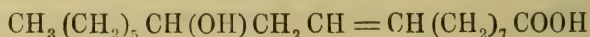
При нагрѣваніи ея съ НІ полученъ іодистый этиль. Для выясненія мѣста двойной связи и этоксиальной группы кислота была обработана въ петролейномъ эфирѣ азотноватой окисью. Нерастворимый въ петролейномъ эфирѣ продуктъ присоединенія нагрѣтъ въ запаянной трубкѣ съ 3 объемами дымящей НСІ при  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$ . Изъ продуктовъ реакціи выдѣлена одна только азелаиновая к-та и СО. Основываясь на этихъ продуктахъ расщепленія, авторъ дѣлаетъ выводъ, что этоксиундециленовая к-та имѣетъ строеніе:



и что при дѣйствіи НВг на ундециленовую к-ту получается монобромундециленовая к-та состава:  $CH_2Br(CH_2)_9CO_2H$ .

Овъ-же. О рициноленовой кислотѣ.

Обработавъ рициноленовую к-ту азотноватой окисью и подвергнувъ продуктъ присоединенія дѣйствію дымящей НСІ, авторъ выдѣлилъ гептиловую к-ту и азелаиновую. Отсюда дѣлаетъ выводъ, что рициноленовая кислота, вопреки мнѣнію Краффта и согласно съ Гольдсоболеми, имѣетъ составъ:



Полученіе при перегонкѣ кастороваго масла ундециленовой к-ты и энантола авторъ объясняетъ предварительнымъ образованіемъ



рицинолеиновой к-ты и послѣдующимъ распаденіемъ послѣдней на частицу рицинолеиновой к-ты и к-ты строенія:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ , а эта послѣдняя даетъ энантоль и ундециленовую к-ту. Полученіе метилгексилкетона при перегонкѣ рициновокислаго калия съ избыткомъ  $\text{KNO}$  авторъ объясняетъ предварительнымъ образованіемъ к-ты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ , теряющей  $\text{CO}_2$  и дающей при нагрѣваніи  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Онъ-же. О линоленовой к-тѣ.

Обработавъ гексабромстеариновую к-ту въ спиртовомъ растворѣ  $\text{Zn}$  и  $\text{HCl}$  по Гацурѣ, авторъ получилъ продуктъ, кипящій при 60 мм. при  $248^\circ\text{—}250^\circ$ . Онъ оказался смѣсью к-тѣ, имѣющихъ одну двойную, двѣ двойныхъ и три двойныхъ связи. Выдѣлить какую-нибудь изъ этихъ кислотъ въ чистомъ видѣ не удалось. Въ видахъ опредѣленія мѣста двойныхъ связей былъ примѣненъ къ этой смѣси методъ расщепленія. Оказалось, что одна двойная связь находится несомнѣнно между 9-мъ и 10-мъ атомами углерода, считая отъ карбоксила. О мѣстѣ двухъ другихъ связей можно только высказать, что одна изъ нихъ, вѣроятно, стоитъ между 17-мъ и 18-мъ атомами углерода, а вторая гдѣ нибудь около 12-го атома углерода.

*Н. М. Кижнеръ.* Объ явленіяхъ изомеризаціи въ ряду азиновъ пентона; 2) о возстановленіи азиновъ.

*Н. М. Кижнеръ* отъ имени *А. П. Калишева.* О гексаметил-триметиленгликолѣ.

**Протоколъ 123 засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи, происходившаго 21-го апрѣля 1906 г.**

Предсѣдательствуетъ *А. П. Сабанѣвъ*, предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 23 члена и 8 постороннихъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Вслѣдствіе заявленія *В. В. Челинцева* постановлено впредь производить выборы бюро Отдѣленія не позднѣе 15-го марта и не раньше 15-го октября, предупреждая о предстоящихъ выборахъ заранее. Производятся закрытой баллотировкой выборы предсѣдателя и товарища предсѣдателя Отдѣленія. Избранными оказались: предсѣдателемъ *А. П. Сабанѣвъ*,

товарищемъ предсѣдателя В. С. Гулевичъ. Секретаремъ по предложенію предсѣдателя избирается Н. И. Курсановъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

*В. С. Гулевичъ.* О значеніи систематическаго изученія аминокислотъ предѣльнаго ряда.

*Г. Шпирельманъ.* Объ аланинахъ.

*В. С. Гулевичъ* отъ имени *В. В. Креббебаха.* Объ  $\alpha$ -аминомасляныхъ кислотахъ и объ  $\gamma$ - $\beta$ -аминомасляной к-тѣ.

*И. П. Шимковъ.* О  $\gamma$ -аминомасляной к-тѣ, объ  $\alpha$ -аминоизомасляной к-тѣ и о  $\gamma$ - $\beta$ -аминоизомасляной к-тѣ.

*Р. П. Кримбергъ.* Объ экстрактивныхъ веществахъ мышечной ткани.

*В. В. Челинцевъ.* Къ вопросу объ оксоніевыхъ соединеніяхъ (по поводу сообщенія Кермана и Дуттенгофера).

Въ виду печатанія новаго списка адресовъ, дѣлопроизводитель просить гг. городскихъ членовъ Отдѣленія, перемѣнившихъ адреса или желающихъ ихъ исправить, сдѣлать это въ двухнедѣльный по выходѣ настоящаго протокола срокъ.

Вслѣдствіе поступленія въ редакцію большого количества статей для напечатанія и крайняго недостатка въ средствахъ, Совѣтъ Отдѣленія Химіи въ засѣданіи 7 сентября с. г. постановилъ статьи лицъ, не принадлежащихъ къ числу членовъ Общества, печатать лишь по мѣрѣ возможности.

## Исслѣдованія электропроводности неводныхъ растворовъ.

В. А. Плотникова.

### VI. Бромъ и эфиръ.

#### I.

Въ 1861 г. Никлесь <sup>1)</sup> (Nicklès) описалъ цѣлый рядъ соединеній бромистыхъ металловъ съ эфиромъ. Нѣкоторые изъ комплексовъ

<sup>1)</sup> С. Р. 52 (1861), 396: Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic; тамъ же 869: Sur les combinaisons formées par les bromures métalliques avec l'éther.

были получены непосредственнымъ раствореніемъ бромидовъ въ эфирѣ, въ большинствѣ же случаевъ Никлесь дѣствовалъ на металлы смѣсью эфира и брома; послѣдній способъ даетъ возможность получать бромоефирныя соединенія такихъ металловъ, на которые чистый бромъ при обыкновенной температурѣ почти не дѣйствуетъ или дѣйствуетъ лишь очень слабо; такъ напримѣръ, желѣзо и цинкъ бурно реагируютъ съ бромоефирною смѣсью, образуя эфирные комплексы бромистаго желѣза и бромистаго цинка. Статьи Никлеса посвящены почти исключительно описанію состава и свойствъ эфирныхъ комплексовъ, и только въ концѣ второго мемуара авторъ добавляетъ: «cette attitude des métaux à l'égard du brome rappelle la passivité du fer, du nickel et du cobalt en présence de l'acide azotique fumant». Такимъ образомъ, здѣсь, на частномъ случаѣ образованія бромидовъ, совершенно ясно указана обратившая послѣ работъ Гриньяра всеобщее вниманіе способность эфира дѣйствовать какъ катализаторъ. Въ позднѣйшее время замѣчательная химическая активность бромоефирной смѣси была снова открыта Н. Д. Зелинскимъ <sup>1)</sup>, который дѣйствіемъ бромоефирной смѣси на магній получилъ соединенія бромистаго магнія съ эфиромъ.

Съ совершенно другой точки зрѣнія были изслѣдованы свойства бромоефирной смѣси Шютценбергеромъ <sup>2)</sup> (Schützenberger), которому удалось выделить кристаллическое соединеніе брома и эфира съ т. пл. 22°; полученному бромиду (éther bromuré) Шютценбергеръ приписываетъ формулу  $(C_4H_{10}O.Br_3)_2$ . Сопоставляя работы Никлеса и Шютценбергера, можно сказать, что эфиръ, дѣйствуя какъ катализаторъ при реакціи между бромомъ и металлами, образуетъ комплексное соединеніе съ однимъ изъ реагирующихъ тѣлъ (бромомъ) <sup>3)</sup>.

Подобное наблюдавшееся для многихъ другихъ реакцій <sup>4)</sup> образованіе комплексовъ при катализѣ находится въ связи съ электрохимическими свойствами реагирующихъ тѣлъ, въ особенности съ возникновеніемъ комплексныхъ іоновъ, какъ было неоднократно указано мною въ предыдущихъ сообщеніяхъ <sup>5)</sup>. И дѣйствительно,

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О., 35, 399 (1903).

<sup>2)</sup> Comptes Rendus 75 (1872), 1511; Lieb. Ann. 167 (1873), 86.

<sup>3)</sup> Какъ показываютъ предварительные опыты, образовавшіеся въ бромоефирномъ растворѣ бромиды при избыткѣ брома вступаютъ въ новое комплексное соединеніе съ бромомъ и эфиромъ.

<sup>4)</sup> В. А. Плотниковъ. О сложныхъ соединеніяхъ хлористаго и бромистаго алюминія.

<sup>5)</sup> Zeit. physik. Chemie, 48 (1904), 227—228.



взаимодѣйствіе брома и эфира сопровождается глубокими измѣненіями въ электрическихъ свойствахъ тѣлъ: какъ видно изъ приведенныхъ ниже цифръ, бромные растворы эфира обладаютъ весьма значительной электропроводностью, между тѣмъ бромъ и эфиръ въ отдѣльности можно считать не проводниками. Наблюденіе качественного характера надъ электропроводностью раствора брома въ эфирѣ было сдѣлано еще въ 1836 году Солли <sup>1)</sup>.

## II.

Для опытовъ былъ взятъ сухой чистый перегнанный надъ окисью барія бромъ; эфиръ передъ каждымъ новымъ рядомъ наблюденій перегонялся надъ свѣжимъ натріемъ въ пробирку, въ которой сохранялся надъ натріемъ, закрытый пробкой съ запаяннымъ капилляромъ; бромъ сохранялся въ запаянной пробиркѣ. Электроды неплатинированные. Температура 18°. Болѣе подробно способъ работы описанъ въ предыдущихъ работахъ.

При смѣшиваніи брома съ эфиромъ тотчасъ наблюдается весьма сильное разогрѣваніе, но выдѣленія бромистаго водорода незамѣтно. Отъ прибавленія къ эфиру первыхъ капель брома получается прозрачный растворъ; при дальнѣйшемъ прибавленіи брома жидкость раздѣляется на два слоя; наконецъ, при значительномъ содержаніи (болѣе 55%) брома растворъ снова дѣлается однороднымъ. Въ большинствѣ опытовъ изслѣдуемый растворъ получался прибавленіемъ эфира къ бромѣ. Сосудъ для опредѣленія электропр. съ отвѣшеннымъ количествомъ брома охлаждался ледяной водой; эфиръ, также охлажденный, прибавлялся осторожно черезъ капилляръ. На поверхности жидкости, въ мѣстахъ соприкосновенія брома съ каплями эфира, тотчасъ образуются оранжево-красные кристаллы, которые легко растворяются при взбалтываніи, пока содержаніе эфира не превосходитъ нѣсколькихъ процентовъ. Въ 4-мъ опытѣ I-го ряда растворъ, содержавшій 21% эфира, закристаллизовался въ ледяной водѣ почти нацѣло; въ 1-мъ опытѣ III-го ряда (23%) и 3-мъ опытѣ VI-го ряда ( $20\frac{1}{2}\%$ ) кристаллы растворились послѣ усиленнаго взбалтыванія, но снова выдѣлились, когда приборъ былъ помѣщенъ въ термостатъ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine, 8 (1836), 132.

<sup>2)</sup> Въ 3-мъ оп. VI р. количество выдѣлившихся въ термостатъ кристалловъ было весьма незначительно.

Электропроводность уменьшается съ теченіемъ времени, первыя минуты послѣ растворенія—довольно быстро, затѣмъ все медленнѣе; черезъ сутки электропроводность уменьшается приблизительно на  $\frac{1}{4}$  первоначальной величины и при открываніи сосуда выдѣляется бѣлый дымъ; очевидно, при стояніи раствора бромъ вступаетъ въ дальнѣйшую реакцію съ эфиромъ.

Но такъ какъ въ первыя минуты послѣ приготовленія раствора признаковъ выдѣленія бромистаго водорода совершенно незамѣтно и одинаково быстрое измѣненіе электропроводности происходитъ при  $0^{\circ}$ , когда мгновенное образованіе значительнаго количества продуктовъ бромированія еще менѣе вѣроятно, то представляется также возможнымъ объяснить уменьшеніе электропроводности электрохимическимъ измѣненіемъ раствора, которое наблюдалось мною при полномъ отсутствіи признаковъ химической реакціи для бромныхъ растворовъ бромистой сурьмы, а также другими авторами для различныхъ неводныхъ растворовъ. Слѣдующія цифры показываютъ скорость уменьшенія электропроводности раствора, содержащаго 7% эфира (измѣренія произведены при  $0^{\circ}$ ): первый отсчетъ на мостикѣ—502; черезъ  $1\frac{1}{2}$  часа—488; черезъ 5 часовъ 476. (См. таблицу 1, стр. 1100).

Измѣнячивость раствора лишаетъ возможности произвести вполне точныя опредѣленія; для уменьшенія ошибки работа производилась какъ можно быстрѣе; въ каждомъ рядѣ дѣлалось не болѣе 4 наблюденій. Чтобы не было сомнѣнія въ томъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло хоть и съ приблизительными, но вовсе не случайными цифрами, было произведено 7 рядовъ независимыхъ другъ отъ друга измѣреній (не считая предварительныхъ опытовъ) съ различными препаратами брома, при различныхъ способахъ измѣненія концентраціи: въ V ряду опытовъ, въ 4-мъ оп. VI-го р. и въ 4-мъ оп. VII р. измѣненіе концентраціи достигалось прибавленіемъ брома.

Таблица удѣльной электропроводности бромоефирной смѣси.

Константа прибора (*Widerstandskapazität*) = 0,0691; *p* означаетъ вѣсъ раствора въ начальномъ опытѣ каждаго ряда; % относятся къ эфиру.

Т а в л и ц а 1.

%	$K.10^4$	%	$K.10^4$	%	$K.10^4$
I рядъ.		III. $p = 6,663$		VI. $p = 4,260$	
$p = 11,490$		23,0 крист.		9,1	407
5,0	206	25,9	400	17,1	421
8,7	382	27,9	390	20,5	435
15,9	378	IV. $p = 4,970$		16,1	442
21,1	крист.	11,2	504	VII. $p = 9,203$	
II. $p = 5,146$		18,4	441	3,5	166
5,4	287	23,75	401	6,4	336
11,7	490	V. $p = 2,973$		15,9	442
17,9	454	47,6 два слоя.		13,5	456
		18,0	449	Отд. опытъ: $p = 1,514$	
				97,7	$13,10_{-4}$

Въ опытѣ № 1 II-го ряда объемъ электролита равнялся 2,40 к. с. Предполагая, что весь эфиръ вступилъ въ соединеніе съ бромомъ для образованія Шютценбергерова бромидъ, и принимая простѣйшій молекулярный вѣсъ соответственно эмпирической формулѣ  $C_4H_{10}OBr_3$ , находимъ: бромидъ содержитъ 23,1%,  $\varphi = 635$  и  $\mu = \kappa\varphi = 17,8$ .

Таблица 2.

%	3,5	5,0	5,4	6,4	8,7	9,1	11,2	11,7	13,5	15,9	15,9	16,1
$K.10^3$	17	21	29	34	38	41	50	49	46	38?	44	44

%	17,1	17,9	18,0	18,4	20,5	23,75	25,9	27,9
$K.10^3$	42?	45	45	44	43	40	40	39



Въ этой таблицѣ для удобства обозрѣнія результаты всѣхъ измѣреній расположены въ порядкѣ возрастающей концентраціи.

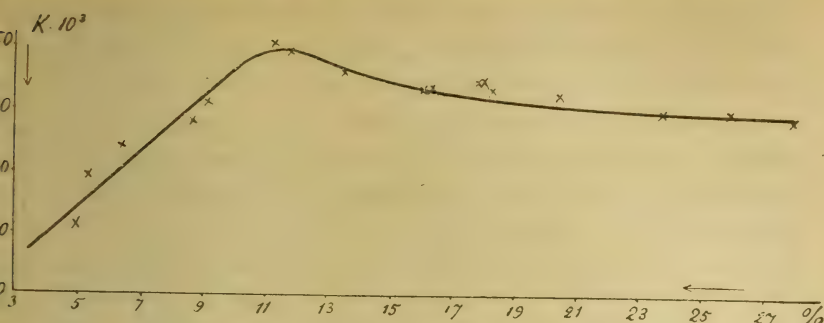


Рис. 1.

Прилагаемый чертежъ (рис. 1) наглядно представляетъ измѣненіе электропроводности съ концентраціей; при черченіи не приняты во вниманіе двѣ цифры, помѣченныя въ таблицѣ 2 знакомъ вопроса и рѣзко уклоняющіяся отъ хода кривой.

Принимая во вниманіе трудность работы съ измѣняющимся растворомъ и возможность чисто случайной ошибки при спѣшномъ звѣздиваніи прибора съ летучими и гигроскопическими веществами, изъ приведенныхъ выше данныхъ можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Бромные растворы эфира, или, вѣрнѣе, бромистаго эфира, такъ какъ эфиръ образуетъ съ бромомъ кристаллическій бромидъ, обладаютъ весьма значительною электропроводностью, по величинѣ соответствующую электропроводности соляныхъ водныхъ растворовъ. Такъ, напр., удѣльная электропроводность раствора, содержащаго 23% Шютценбергерскаго бромида ( $K \cdot 10^4 = 287$ ), превышаетъ удѣльную электропр. 25% воднаго раствора  $\text{CdBr}_2$  ( $K \cdot 10^4 = 258$ ) и только въ  $6\frac{1}{2}$  разъ меньше электропроводности 20% воднаго раствора типичнаго электролита— $\text{KBr}$ . ( $K \cdot 10^4 = 1907$ ). При  $\varphi = 635$  для бромида  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$   $\mu = 17,8$ ; при  $\varphi = 500$ : для  $\frac{1}{2} \text{CdBr}_2$   $\mu = 13,3$ , для  $\text{NaCl}$   $\mu = 64,8$ .

2) Съ увеличеніемъ концентраціи эфира удѣльная электропроводность сначала довольно быстро возрастаетъ, около  $11\frac{1}{2}\%$  образуетъ максимумъ и затѣмъ медленно убываетъ. Составъ раствора въ максимальной электропроводностью весьма близко подходитъ къ формулѣ  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$  (по формулѣ требуется  $11,69\%$  эфира).

3) Растворъ брома въ эфирѣ обнаруживаетъ ничтожную проводимость.

4) Между концентраціями, соотвѣтствующими ничтожной и значительной электропроводностямъ, находится область концентрацій, при которыхъ смѣсь раздѣляется на два слоя.

Электропроводность бромозэфирной смѣси съ небольшимъ содержаніемъ эфира въ нѣсколько сотъ тысячъ разъ превышаетъ электропроводность смѣси съ небольшимъ содержаніемъ брома (для раствора съ  $6\frac{1}{2}\%$  эфира  $K = 34.10^{-3}$ , а для раствора съ  $97.7\%$   $K = 13.10^{-8}$ ). Изслѣдованные мною раньше бромные растворы  $PBr_5$  и комплексовъ  $AlBr_7CS_2$  и  $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$  отличались такой же необычайно большой разницей въ величинѣ электропроводности для большихъ и малыхъ концентрацій и кромѣ того, между областью ничтожной и значительной электропроводности обнаруживали странную область электропроводности переменнѣй, которая измѣняется при взбалтываніи прибора. Измѣнчивость электропроводности была объяснена образованіемъ незамѣтныхъ въ темноокрасномъ растворѣ капель масла; изслѣдованіе бромныхъ растворовъ эфира, для которыхъ совершенно ясно наблюдается образованіе двухъ слоевъ при опредѣленной концентраціи, говоритъ въ пользу предложеннаго ранѣе объясненія.

### III.

Съ точки зрѣнія господствующихъ теорій значительную электропроводность бромныхъ растворовъ эфира естественнѣе всего объяснить распаденіемъ на іоны Шютценбергероваго или аналогичнаго бромида, который въ такомъ случаѣ слѣдуетъ признать хорошимъ электролитомъ. Обнаруженная мною іонизующая способность брома и существованіе описанныхъ Байеромъ и другими многочисленныхъ солеобразныхъ соединений эфира находятся въ полномъ согласіи съ такимъ объясненіемъ. Такъ какъ для сужденія о молекулярномъ вѣсѣ бромида нѣтъ никакихъ данныхъ, то пока цѣлесообразнѣе всего ограничиться только указаніемъ общаго типа формулы для выраженія предполагаемой электролитической диссоціаціи. Вѣроятно, наиболѣе подходящими окажутся и здѣсь координатныя формулы, подобныя тѣмъ, которыя въ предыдущемъ сообщеніи были предложены для диметилпиронатовъ <sup>1)</sup>. Такъ наприимѣръ, исходя изъ

режняго положенія, что атомъ кислорода обладает 6 главными и дополнительными единицами сродства, электролитическую диссоціацію бромида можно было бы выразить слѣдующимъ уравненіемъ:  $C_2H_5)_2O.Br_x.A_{4-x}] Br_{4-x} + \text{эфирь} \rightarrow [C_2H_5)_2O.A_4] + 4Br$ , гдѣ  $A$  означаетъ нейтральныя («сольватныя») молекулы эфира или брома.

Приведенныя выше цифры еще разъ подтверждаютъ случайный характеръ раздѣленія растворителей на іонизующіе и не іонизующіе и растворенныхъ тѣлъ—на электролиты и неэлектролиты. трипательные результаты опредѣленій электропроводности нѣкоторыхъ бромныхъ и эфирныхъ растворовъ считались доказательствомъ отсутствія іонизующей способности брома и эфира, тѣмъ болѣе, то оба вещества обладаютъ ничтожною величиною діэлектрической постоянной и не ассоціированы. Съ возрастаніемъ интереса къ изслѣдованію неводныхъ растворовъ число неіонизующихъ растворителей становится все меньше и меньше, такъ какъ для каждого вещества можно найти соединеніе, образующее съ нимъ проводящій токъ растворъ. Но при изслѣдованіи электропроводности неводныхъ растворовъ необходимо брать не типичныя (для водныхъ растворовъ) электролиты, которые часто приводятъ къ отрицательнымъ результатамъ, а соотвѣтствующее данному растворителю соединеніе, отысканіе котораго часто бываетъ весьма затруднительно; напр., по какимъ признакамъ найти вещество, которое проводить токъ въ сѣроуглеродѣ? Несомнѣнно, что существуетъ соотношеніе между физическими свойствами растворителей и степенью диссоціаціи растворенныхъ въ нихъ электролитовъ, но цѣлый рядъ фактовъ показываетъ, что найденныя до сихъ поръ законы имѣютъ значеніе лишь въ довольно тѣсныхъ предѣлахъ и оставляютъ попрежнему совершенно не разясненнымъ вопросъ о природѣ электролитической проводимости. Такъ, въ бромномъ растворѣ бромистая сурьма—электролитъ, бромистый мышьякъ—не электролитъ; въ

1) Значительное выдѣленіе тепла при образованіи бромистаго эфира нельзя считать основаніемъ для структурныхъ Байеровскихъ формулъ, такъ какъ при образованіи типичнѣйшихъ амміачныхъ комплексовъ, для которыхъ координачныя Вернеровскія формулы являются общепринятыми, выдѣляется громадное количество тепла.

2) Явленія, аналогичныя гидратаціи водныхъ растворовъ, Вальденъ и Кентнершверъ обозначаютъ словомъ „сольватация“ („Solvation“) (Zeit. physik. Chemie, 55 (1906) 338).



эфиръ—наоборотъ: бромистый мышьякъ электролитъ, бромистая сурьма—не электролитъ. Для всѣхъ концентрацій результаты сравненія одинаковы. Можно ли на основаніи величины діэлектрической постоянной, фактора ассоціаціи, или внутренняго тренія объяснять и предсказывать подобные случаи, число которыхъ возрастаетъ почти съ каждой новой работой по электропроводности неводныхъ растворовъ?

## Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

### О кристаллическомъ соединеніи уксусной кислоты съ бромистымъ водородомъ.

А. Е. Чичибабинъ.

Въ Journ. Amer. Chem. Soc. <sup>1)</sup> появилась статья Макинтоша о продуктахъ присоединенія галогеноводородныхъ кислотъ къ органическимъ веществамъ, содержащимъ кислородъ. Въ этой статьѣ между прочимъ авторъ утверждаетъ, что уксусная кислота не даетъ соединеній съ бромистымъ и іодистымъ водородомъ, между тѣмъ какъ съ хлористымъ водородомъ ему удалось получить соединеніе состава  $(C_2H_4O_2)_2(HCl)_3$ . Такое указаніе автора побуждаетъ меня сообщить о кристаллическомъ соединеніи бромистаго водорода съ уксусной кислотой, полученномъ мною случайно три года назадъ.

При насыщеніи ледяной уксусной кислоты сухимъ бромистымъ водородомъ газъ растворяется съ разогрѣваніемъ и получается весьма густой растворъ, что уже само по себѣ заставляеть предположить, что здѣсь образуется химическое соединеніе. Дѣйствительно, при стояннн въ стеклянкѣ съ хорошо притертой пробкой на холоду (жидкость была выставлена зимой за окно) жидкость закристаллизовалась. Это явленіе повторилось съ нѣсколькими образцами.

Для опредѣленія состава кристалловъ они были быстро отжаты между бумагой во время сильныхъ морозовъ ( $-30^{\circ}P.$ ), и изъ двухъ различныхъ образцовъ были взяты пробы въ пробирки съ притер-

<sup>1)</sup> Jour. Amer. Chem. Soc. 28, 588. Chem. Centrabl. 1906. II, 101.

ыми пробками. Послѣ взвѣшиванія пробирки осторожно открывались подъ водой, и въ пробахъ опредѣлялось количество брома.

I 1,1583 гр. вещества дали 1,0544 гр. AgBr

II 0,5424 " " " 0,5074 " "

Найдено Br

I—39,6% II—40,4%

Требуется для  $(C_2H_4O_2)_2HBr$

40,3%

Результаты опредѣленія слѣдуетъ признать отвѣчающими составу  $(C_2H_4O_2)_2HBr$ . Нѣкоторая неточность цифръ вполне понятна, такъ какъ кристаллы и при той низкой температурѣ, при которой они отжимались, довольно сильно дымили. При осторожномъ нагреваніи въ пробиркѣ, плотно закрытой пробкой, въ которую былъ поставленъ термометръ, кристаллы расплавились между  $+7^\circ$ — $8^\circ$ .

При смѣшеніи ледяной уксусной кислоты съ крѣпкой сѣрной кислотой также получаются весьма густыя смѣси. Однако попытки акристаллизовать смѣсь съ различнымъ эквивалентнымъ содержаніемъ компонентовъ не увѣнчались успѣхомъ, а вскорѣ опыты были поставлены.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго  
Института.

### О дифенил- $\mu$ -пиридилкарбинолѣ.

А. Е. Чичибабина.

Въ виду интереса, который теперь снова получили красящіе вещества, особенно производныя трифенилкарбинола, мнѣ казалось не безынтереснымъ приготовить вещества, отличающіяся отъ трифенилкарбинола тѣмъ, что фенильные группы были бы замѣнены гетероциклическими остатками. Изслѣдованіе способности такихъ карбиноловъ къ образованію красящихъ веществъ могло бы дать полезныя указанія въ пользу того или иного строенія красокъ, производныхъ трифенилкарбинола. Особенно интереснымъ, по моему мнѣнію, было бы сравнить въ этомъ отношеніи карбинолы, содержащіе остатки пиридиннаго ядра съ амидозамѣщенными трифенилкарбинола.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 33. 700 (1901).

Однимъ изъ такихъ веществъ и является дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбиноль. Для получения его я воспользовался дѣйствіемъ магнійбромфенила на синтезированный мною нѣсколько лѣтъ назадъ фенил- $\gamma$ -пиридилкетонъ ( $\gamma$ -бензоилпиридинъ) <sup>1)</sup>. Оказалось, что эта реакція, дѣйствительно, позволяетъ съ почти теоретическимъ выходомъ получить изъ указанныхъ исходныхъ веществъ дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбиноль.

Самая реакція производилась слѣдующимъ образомъ. Къ эфирному раствору магнійбромфенила приливался по каплямъ растворъ  $\gamma$ -бензоилпиридина въ абсолютномъ эфирѣ. Реакція идетъ энергично: каждая капля производитъ потрескиваніе и сопровождается образованіемъ бѣлаго осадка.

По прилитіи всего раствора продуктъ реакціи разлагался водой со льдомъ и затѣмъ обрабатывался избыткомъ слабой соляной кислоты. Водный растворъ отдѣлялся отъ эфирнаго, и прибавленіемъ къ водному раствору по каплямъ амміака осаждался бѣлый порошокъ. Послѣдній послѣ отфильтрованія, промыванія водой и высушиванія оказался почти чистымъ дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбиноломъ <sup>1)</sup>.

Дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбиноль трудно растворяется въ обычныхъ растворителяхъ: спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, укусуномъ эфирѣ, почти вовсе не растворимъ въ водѣ и въ петролейномъ эфирѣ. Онъ можетъ быть полученъ въ видѣ зернисто-кристаллическаго порошка кристаллизаціей изъ большого количества горячаго укуснаго эфира, а также изъ горячаго укусноамиловаго эфира, въ которомъ онъ хорошо растворяется при нагрѣваніи. Такой порошокъ плавится при  $203^{\circ}$  и не измѣняетъ темп. плавленія при дальнѣйшихъ перекристаллизовкахъ.

Сожженіе вещества дало слѣдующіе результаты.

0,2332 гр. вещества дали 0,1258 гр. $H_2O$ и 0,7013 гр. $CO_2$	
Получено	Требуется для $C_{18}H_{15}ON$
H 5,99%	5,75
C 82,43	82,76

Карбиноль легко растворяется въ разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ. Растворъ въ слабой соляной кислотѣ, будучи выпаренъ, оставляетъ густую массу, которая при стояніи въ эксикаторѣ въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ не закристаллизовалась. Точно такая же некристаллическая густая масса получалась и при пропусканіи

<sup>1)</sup> Иногда онъ содержитъ еще слѣды магnezіи, и тогда для очистки его слѣдуетъ снова растворить въ слабой соляной кислотѣ и осадить амміакомъ.



того хлористаго водорода въ хлороформенный растворъ карбинола. При испареніи же воднаго раствора на холоду образовалась кристаллическая масса (иглочки). Кристаллы содержатъ кристаллизационную воду и въ эксикаторѣ превращаются въ густую прозрачную смолу.

При прибавленіи къ солянокислому раствору карбинола раствора хлорной платины осѣдаетъ аморфный порошокъ хлороплатината. при стояніи, особенно послѣ тренія платиновой проволокой, переходящій въ оранжево-красныя кристаллическія зерна, плавящіяся съ разложеніемъ при  $188^{\circ}$ — $190^{\circ}$ . При попыткѣ перекристаллизовать платинатъ изъ горячей слабой соляной кислоты платинатъ также сначала выдѣлился въ аморфномъ видѣ, но послѣ тренія проволокой медленно превратился въ кристаллическія зерна. Результаты опредѣленія платины показываютъ, что это нормальный платинатъ карбинола.

0,3325 гр. вещества дали	0,0679 гр. Pt или	20,42%
Требуется для	$(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$	20,73%
" "	$(C_{18}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	21,57%

Пикратъ дифенил-γ-пиридилкарбинола. При испареніи спиртоваго раствора, полученнаго смѣшеніемъ эквивалентныхъ количествъ карбинола и спиртоваго раствора пикриновой кислоты, остается густая некристаллизующаяся смола, которая не могла быть превращена въ кристаллическое вещество при попыткахъ перекристаллизовки изъ ацетона и уксуснаго эфира. При нагреваніи этой смолы съ бензоломъ она превратилась въ кристаллы, имѣющіе видъ весьма нѣжныхъ иглочекъ. Болѣе длинныя, но крайне нѣжныя иглочки получаютъ при перекристаллизовкѣ изъ горячаго бензольнаго раствора. Въ горячемъ бензолѣ онѣ растворимы довольно хорошо, въ холодномъ—довольно трудно. Иглы содержатъ кристаллизационный бензолъ, который, повидимому, отчасти теряютъ уже при отжатіи между бумагой. Высушиваніе при  $60^{\circ}$  быстро отжигаетъ кристалловъ указываетъ на содержаніе одной частицы кристаллизационнаго бензола, но при этомъ вещество слегка спадается.

Попытки получить нагреваніемъ солей карбинола соли, отвѣчающія основанію красокъ (образующіяся съ выдѣленіемъ частицы воды), не привели къ желаемому результату.

Такимъ образомъ, дифенил-γ-пиридилкарбиноль обладаетъ несомнѣнно меньшей способностью образовывать красящія вещества, чѣмъ *n*-амидотрифенилкарбиноль, не говоря уже о *n*-диметиламидо-

трифенилкарбинолъ <sup>1)</sup>. Для перваго изъ указанныхъ веществъ, напр., согласно указанію Байера и Виллигера легко получается окрашенная въ ярко-красный цвѣтъ пикриновая соль.

Тѣмъ не менѣе, нѣкоторая склонность къ образованію окрашенныхъ веществъ въ описываемомъ карбинолѣ все же замѣчается. Такъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ карбинолъ растворяется съ интенсивной красной окраской. Эта окраска при долгомъ стояніи превращается въ грязнобурую, что сопряжено съ измѣненіемъ вещества. Такой же яркокрасный растворъ получается при раствореніи карбинола въ крѣпкомъ водномъ растворѣ хлористаго цинка, содержащемъ соляную кислоту. И въ этомъ случаѣ при стояніи происходитъ измѣненіе окраски въ бурый цвѣтъ. Изъ ярко красного раствора амміакъ осаждаетъ неизмѣненный карбинолъ.

Болѣе опредѣленныхъ результатовъ въ смыслѣ образованія красокъ слѣдуетъ ожидать отъ фенилдипиридилкарбиноловъ, съ цѣлью полученія которыхъ я намѣренъ поставить нѣкоторые опыты.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.

### Объ этилпропениловомъ эфирѣ.

А. Е. Чичибабина.

Въ статьѣ: «Къ вопросу о способности этоксильной группы къ замѣщенію на радикалы. Синтезъ ацеталей алдегидокислотъ и гомологическихъ этоксинакриловыхъ кислотъ» <sup>2)</sup> мною было указано, что при перегонкѣ  $\beta\beta$ -диэтоксизомасляной кислоты (ацеталь формилпропионовой кислоты), а также  $\beta$ -этоксиметакриловой кислоты получается вещество съ темп. кипѣнія  $68^{\circ}$ — $72^{\circ}$ , которому на основаніи реакціи распада при дѣйствіи разбавленныхъ минеральныхъ кислотъ я приписалъ составъ и строеніе этилпропениловаго эфира  $C_2H_5O-CH=CH.CH_3$ . Въ настоящее время это вещество получено мною въ чистомъ видѣ, и изслѣдованіе его подтвердило приписанные ему строеніе и составъ.

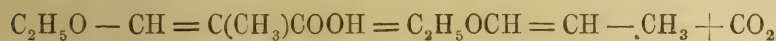
Оказалось, что при перегонкѣ диэтоксизомасляной кислоты по-

<sup>1)</sup> Ср. Baeyer, Villiger. Berl. Ber. 37. 567 и 2848 (1904).

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 38, 335 (1906).

учается лишь сравнительно немного этилпропенилового эфира; разложение ея идетъ главнымъ образомъ въ сторону образованія цетала пропіоноваго алдегида. Удобнымъ способомъ полученія писываемаго эфира оказалось нагрѣваніе  $\beta$ -этоксиметакриловой кислоты.

Какъ я уже указывалъ (I. с.),  $\beta$ -этоксиметакриловая кислота разлагается при кипяченіи сравнительно медленно. Поэтому разложение кислоты производилось осторожнымъ кипяченіемъ въ колбѣ съ небольшимъ дефлегматоромъ, соединеннымъ съ хорошо охлаждаемымъ холодильникомъ, при чемъ этилпропениловый эфиръ постепенно отгоняется. Разложение идетъ по уравненію:



Выходъ сырого эфира равнялся 70—80% теоретическаго. Принимая во вниманіе легкую летучесть вещества, слѣдуетъ признать, что реакція распада кислоты идетъ съ почти теоретическими выходами. Въ колбѣ остается весьма небольшое количество густой высококипящей смолы (вѣроятно, продуктъ полимеризаціи эфира).

Полученный такимъ образомъ эфиръ уже при первой перегонки переходитъ между  $68^\circ$ — $70^\circ$ . Промытый небольшимъ количествомъ воды и высушенный хлористымъ кальціемъ, онъ почти весь переходитъ при  $69^\circ$ . Анализъ такого эфира далъ результаты, согласные съ приписываемымъ ему составомъ.

0,3008 гр. вещества дало 0,7656 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,3154 гр.  $\text{H}_2\text{O}$

Получено	Требуется для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$
С 69,50	69,77
Н 11,65	11,63

#### Опредѣленіе уд. вѣса

Вѣсъ эфира при  $0^\circ = 1,2689$  гр. воды при  $0^\circ = 1,5960$

" " "  $20^\circ = 1,2380$  " " " 1,5967

Откуда  $d_0'' = 0,7951$ ;  $d_0^{20} = 0,7951$ .

Для измѣрнаго этилпропенилового эфира Фаворскій <sup>1)</sup> даетъ  $d_0 = 0,790$ ;  $d^{20} = 0,769$ , съ темп. кипѣнія  $62^\circ$ — $63^\circ$ .

Эфиръ представляетъ безцвѣтную, подвижную, крайне летучую жидкость, смѣшивающуюся со спиртомъ и эфиромъ. Онъ мало растворимъ въ водѣ, но довольно гигроскопиченъ, при чемъ лишь съ трудомъ отдаетъ хлористому кальцію послѣдніе слѣды влажности.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 20. 518 (1888).



Эфиръ обладает легкимъ запахомъ непредѣльныхъ соединеній, напоминающимъ въ то же время запахъ обыкновеннаго эфира. При продолжительномъ стояніи запахъ его дѣлается болѣе рѣзкимъ.

Какъ вещество непредѣльное, эфиръ жадно присоединяетъ бромъ и быстро обезцвѣчиваетъ нейтральный растворъ хамелеона. Продуктъ присоединенія брома представляетъ масло, дымящее на воздухѣ вслѣдствіе образованія бромистаго водорода. Уже въ присутствіи слѣдовъ влаги масло обладаетъ рѣзкимъ запахомъ бром-алдегидовъ.

Какъ уже было указано (1. с.), при дѣйствіи разбавленныхъ минеральныхъ кислотъ, эфиръ легко распадается на спиртъ и пропионовый алдегидъ:



Описанныя свойства вмѣстѣ съ результатами элементарнаго анализа окончательно опредѣляютъ составъ и строеніе эфира.

$\beta$ -Этоксинакриловая кислота при кипяченіи также распадается медленно на угольный ангидридъ и этилвиниловый эфиръ. Такимъ образомъ, реакція нагрѣванія  $\beta$ -алкоксилированныхъ кислотъ акрилового ряда, повидимому, является общей реакціей образованія смѣшанныхъ эфировъ непредѣльныхъ алкогелей.

Изъ лабораторіи Общей Химической Технологіи Варшавскаго Политехническаго Института.

## 2. 0 дибензилнафталинъ.

I. Ю. Богускаго.

Особенная легкость, съ какою хлоръ хлористаго бензила способенъ вступать въ различныя реакціи, проявляется между прочимъ и въ томъ, что хлористый бензиль можно отлично конденсировать съ весьма многими углеводородами, примѣняя при этомъ, вмѣсто хлористаго алюминія, металлическій алюминій въ видѣ тончайшаго порошка; для этого достаточны самыя ничтожныя количества послѣдняго и реакція идетъ весьма успѣшно.

Я имѣлъ возможность многократно подтвердить этотъ фактъ, конденсируя хлористый бензиль 1) съ хлористымъ бензидомъ,

2) съ бензоломъ, 3) съ толуоломъ, 4) съ нафталиномъ и 5) съ антраценомъ.

Во всѣхъ только что упомянутыхъ случаяхъ смѣси хлористаго бензила съ однимъ изъ приведенныхъ соединеній, болѣе или менѣе нагрѣтыя и не реагирующія, лишь только къ нимъ прибавлено было самое ничтожное количество алюминіеваго порошка, немедленно и весьма энергично выдѣляли хлористый водородъ. Иногда выдѣленіе хлористаго водорода послѣ прибавленія алюминіеваго порошка происходитъ столь бурно, что реакція бываетъ похожа на взрывъ. Особенно это случается при конденсаціи хлористаго бензила съ хлористымъ же бензоломъ при высокой температурѣ, когда жидкость сильно нагрѣта.

Примѣненіе хлористаго и металлическаго алюминія при конденсаціи вещь не новая (Густавсонъ, Фридель и Крафтсъ). Новымъ лишь, кажется мнѣ, является примѣненіе алюминія въ видѣ тончайшаго порошка для конденсаціи углеводородовъ. Изъ частной переписки съ проф. Шрамомъ, который недавно производилъ конденсацію при помощи металлическаго алюминія, я убѣдился, что имъ были употребляемы сравнительно большой величины алюминіевыя стружки.

Находящійся въ настоящее время въ продажѣ алюминіевый порошокъ по своей тонкости значительно уступаетъ покупаемому мною раньше. И не смотря на то, что дѣйствіе покупаемаго нынѣ порошка не оставляетъ ничего желать за собою, все-таки мнѣ кажется, что дѣйствіе порошка въ сильной степени зависитъ отъ его тонкости (вліяніе поверхности), хотя этого я положительно и не утверждаю.

Все-же въ дальнѣйшемъ у меня нѣтъ намѣренія заниматься здѣсь предметомъ конденсаціи, какъ таковой, вообще. Здѣсь я имѣю въ виду подать къ всеобщему свѣдѣнію особый фактъ, добытый мною во время этихъ изслѣдованій,—фактъ, который состоитъ въ открытіи мною неизвѣстнаго до сего времени углеводорода, а именно дибензилнафталина:  $C_{10}H_6(CH_2C_6H_5)_2$ .

Нафталинъ подѣ дѣйствіемъ алюминіеваго порошка энергично конденсируется съ хлористымъ бензоломъ, результатомъ чего является превосходный выходъ обоихъ извѣстныхъ и описанныхъ монобензилнафталиновъ— $\alpha$  и  $\beta$ :  $C_{10}H_7(CH_2C_6H_5)$ .

Но кромѣ обоихъ вышеназванныхъ углеводородовъ между продуктами реакціи находятся еще и другіе, несомнѣнно высшіе про-

дукты конденсаціи, въ чемъ убѣждаетъ меня процессъ перегонки продуктовъ реакціи.

Для примѣра привожу данныя изъ одного опыта.

Для реакціи взята была смѣсь 350 гр. нафталина и 125 гр. хлористаго бензила. По прибавленіи незначительнаго количества алюминіевого порошка смѣсь нагрѣвалась во все время выдѣленія хлористаго водорода, который поглощался титрованнымъ растворомъ фдкаго натра съ цѣлью убѣдиться, на сколько далеко пошла реакція. Количество поглощеннаго хлористаго водорода составляло 36,7 гр., изъ чего видно, что реакція дошла до конца.

Содержимое сосуда было подвергнуто перегонкѣ сначала подъ атмосфернымъ, затѣмъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Получено

1 фракція. Давленіе атмосферное. Точка кипѣнія до 221°.	Собрано чистаго нафталина около . . . . .	94 гр.
2 фракція. Давленіе 35 мм. (преобладаетъ нафталинъ) . . . . .		50 гр.
3 фракція. Давленіе 34 мм. (жидкость и нафталинъ) . . . . .		12,5 гр.
4 фракція. Давленіе 34 мм. Т. кип. 199° до 236° . . . . .		79,7 гр.
5 фракція. Давленіе 33 мм. Т. кип. 236° до 250° . . . . .		33,7 гр.
6 фракція. Давленіе 33 мм. Т. кип. 250° до 273° . . . . .		10,7 гр.

Оба монобензилнафталина находятся въ 4 и 5 фракціяхъ; фракція 6 и остатокъ содержатъ продукты далѣе идущей конденсаціи.

Собравъ 6 фракцію отъ нѣсколькихъ опытовъ, я получилъ жидкость, маслянистую, липкую, желтоватаго цвѣта, обладающую великолѣпной зеленой флуоресценціей. Жидкость эту я сохранялъ въ запаянной стеклянной трубкѣ въ продолженіе длиннаго промежутка времени—что-то около двухъ лѣтъ.

Съ теченіемъ времени жидкость въ трубкѣ, первоначально совершенно прозрачная, стала все болѣе и болѣе мутнѣть. Это помутнѣніе обусловливалось выпаденіемъ мелкихъ кристалловъ, контуры которыхъ можно было отлично наблюдать при помощи лупы.

Какъ только муть перестала увеличиваться, трубка была мною открыта и все содержимое ея профильтровано сквозь бумагу съ примѣненіемъ платинового конуса. Собранные на фильтрѣ кристаллы для совершеннаго очищенія ихъ отъ жидкости были помѣщены на пластинкѣ изъ слабо обожженнаго фарфора; окончательная ихъ очистка была достигнута путемъ двукратной кристаллизаціи изъ горячаго алкоголя. Полученное такимъ образомъ чистое соединеніе имѣетъ точку плавленія 146°,5—147°.



Для опредѣленія молекулярнаго вѣса новаго соединенія по криоскопическому способу были произведены слѣдующіе опыты:

I. Опредѣленіе молекулярнаго пониженія температуры застыванія бензола:

1) 0,1308 гр. нафталина растворено въ 10,0429 гр. бензола. Наблюденная депрессія температуры застыванія составляла 0,531.

2) 0,1308 гр. нафталина растворено въ 15,3199 гр. бензола. Наблюденная депрессія температуры застыванія составляла 0,356.

Вычисленная отсюда молекулярная депрессія для бензола равна:

по 1) . . . . . 52,19.

по 2) . . . . . 53,37.

---

Въ среднемъ . . . . . 52,78.

II. Опредѣленіе частичнаго вѣса изслѣдуемаго соединенія:

1) 0,1571 гр. изслѣдуемаго тѣла растворено въ 12,8481 гр. бензола. Наблюденная депрессія температуры застыванія составляла 0,215.

2) 0,1571 гр. изслѣдуемаго тѣла растворено въ 9,0347 гр. бензола. Наблюденная депрессія температуры застыванія составляла 0,313.

Вычисленный по этимъ даннымъ частичный вѣсъ равенъ:

по 1) 297,96.

по 2) 300,17.

Частичный же вѣсъ углеводорода  $C_{24}H_{20}$  равенъ 308.

Элементарный анализъ изслѣдуемаго соединенія далъ результаты, вполне отвѣчающіе формулѣ  $C_{24}H_{20}$ , а именно:

I. 0,1584 гр. вещества дали 0,0940 гр.  $H_2O$  и 0,5412 гр.  $CO_2$ .

II. 0,1870 гр. вещества дали 0,1107 гр.  $H_2O$  и 0,6387 гр.  $CO_2$ .

Получено:

Т р е б у е т с я  
для  $C_{24}H_{20}$ .

I.	II.	
C 93,18%	93,16%	93,51%.
H 6,56%	6,58%	6,49%.

Здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что изслѣдуемый углеводородъ принадлежитъ къ весьма трудно сжигающимся при элементарномъ анализѣ; по этой причинѣ даже два опыта не удалось.

Приведенныя выше аналитическія данныя въ связи со способомъ образованія описываемаго соединенія доказываютъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ углеводородомъ состава  $C_{24}H_{20}$ , который можетъ быть только дибензилнафталинъ.

Теорія предвидитъ существованіе многихъ дибензилнафталиновъ; который изъ нихъ въ настоящее время передъ нами, этого мнѣ

пока не удалось опредѣлить, такъ какъ все количество продукта, оставшееся у меня послѣ четырехъ опытовъ, составляетъ лишь 1,6 гр.

Дибензилнафталинъ представляетъ изъ себя безцвѣтныя, тонкія, кристаллическія иглы, длина которыхъ часто достигаетъ отъ 10 до 15 мм. Онъ легко растворимъ въ кипящемъ спиртѣ, гораздо труднѣе въ холодномъ. Также легко растворяется въ бензолѣ, бензинѣ, эфирѣ, хлороформѣ и уксусной кислотѣ.

Лучше всего образованные кристаллы дибензинафталина я далъ г. Сигизмунду Вейбергу для кристаллографическаго изслѣдованія и получилъ отъ него слѣдующій отзывъ о нихъ:

«Присланные мнѣ кристаллы—призматическіе, но слишкомъ тонкіе для гониометрическихъ измѣреній. Подъ микроскопомъ они не обнаруживаютъ прямолинейныхъ контуровъ, но слегка закругленные по длинѣ. Уголъ потуханія свѣта на однѣхъ плоскостяхъ  $40^{\circ}$ , а на другихъ отъ  $26^{\circ}$  до  $31^{\circ}$ . Въ виду этого имъ должно приписать симметрію триклинныхъ кристалловъ».

Варшава—Лодзь.

Въ апрѣлѣ 1906 г.

## Къ вопросу о распаденіи іодоформа и хлороформа въ нѣкоторыхъ растительныхъ маслахъ.

(Предварительное сообщеніе).

С. Ф. Попова.

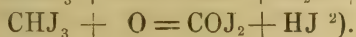
Извѣстный еще въ 1856 г. Гумберту фактъ разложенія іодоформа съ выдѣленіемъ іода при дѣйствіи свѣта и при подогреваніи болѣе подробно былъ изученъ только въ самое послѣднее время (начиная съ 1900 г.). Работами ф. Эд. Обеля, Гарди и Вилькока и Шуйтена были установлены условія наибольшаго распаденія этого соединенія; условія эти—повышенная температура и доступъ кислорода воздуха. Обель показалъ, что при  $45^{\circ}$  разложенія не наблюдается даже на свѣтѣ <sup>1)</sup>. Гарди и Вилькокъ тоже явленіе констатировали при абсолютномъ отсутствіи кислорода <sup>2)</sup>, а Шуйтенъ

<sup>1)</sup> V. Ed. Aubel. Physik. Zeit. 1904, № 20.

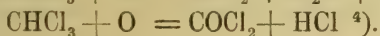
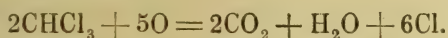
<sup>2)</sup> Hardy und Wilcock. Zeit. phys. Chem. 1904. 347.

казаль, что при достаточномъ доступѣ воздуха разложеніе іодоформа достигаетъ 100%<sup>1)</sup>.

Что касается механизма реакціи, то онъ наиболѣе полно изученъ Шорлемъ и Фан-ден-Бергомъ и можетъ быть выраженъ слѣдующими уравненіями:



Относительно распаденія хлороформа подъ вліяніемъ свѣта даетъ казаніе Аршетти: хлороформъ возстановляетъ фелингову жидкость, въ темнотѣ этой реакціи не наблюдается<sup>3)</sup>. Ходъ реакціи, по изслѣдованію Шорля и Фан-ден-Берга—вполнѣ тождественъ съ вышеприведеннымъ для іодоформа:



Такъ какъ поведеніе этихъ соединеній въ растительныхъ маслахъ еще не было изслѣдовано, то прослѣдить его было интереснымъ, тѣмъ болѣе, что хлороформъ находятъ постоянное примѣненіе какъ растворитель этихъ же маселъ при опредѣленіи іодваго числа по методу Гюбля и въ этихъ случаяхъ долженъ бы обладать выдающейся стойкостью.

Мною были взяты льняное масло и масло какао<sup>5)</sup>.

Нестойкость  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  уже при мало повышенной темп. доступъ воздуха опредѣлялась слѣдующимъ образомъ: черезъ олбу, содержащую смѣсь указанныхъ соединеній съ льнянымъ масломъ и подогреваемую (для  $\text{CHJ}_3$ —до  $+110^\circ$ , а для  $\text{CHCl}_3$ —до лабога кипѣнія  $\text{CHCl}_3$ ) просасывался воздухъ, лишенный предвательно  $\text{CO}_2$  и увлекалъ продукты распаденія въ рядъ приѣмниковъ, изъ которыхъ первый содержалъ растворъ ляписа (для удержанія галондовъ или продуктовъ, способныхъ возстановлять  $\text{AgNO}_3$ ), второй—известковую воду для  $\text{CO}_2$  и третій—амміачный растворъ

<sup>1)</sup> C. Schuyten. Centralblatt. 1900. II. 1007.

<sup>2)</sup> Въ свою очередь  $\text{HJ}$  окисляется, а  $\text{CoJ}_2$  распадается на  $\text{Co}$  и  $\text{J}_2$ . School and Van-den-Berg. Centralbl. 1905. II. 1718.

<sup>3)</sup> Archetti, Centralblatt 1902. II. 258.

<sup>4)</sup> Schoorl u. Van den Berg. Centralblatt. 1905. II. 1623.

<sup>5)</sup>  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и льняное масло (недавней выпаски) отъ фирмы С. А. F. Kahlbaum.



$\text{AgNO}_3$ —для удержанія  $\text{CO}$  по способу Бертелло. Въ опытахъ съ іодоформомъ получился ясный осадокъ  $\text{CaCO}_3$  и слѣды  $\text{CO}$ ; въ случаѣ же нагрѣванія массы съ  $\text{CHCl}_3$ —результатъ обратный: гораздо больше  $\text{CO}$  и едва замѣтные слѣды  $\text{CO}_2$ .

Можно, поэтому, допустить, что распаденіе идетъ по одной изъ реакцій Шорля и Фан-ден-Берга.

При изученіи вліянія свѣта такія же смѣси подвергались довольно продолжительной инсоляціи при обыкновенной комнатной температурѣ и объ измѣненіи  $\text{CHJ}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  можно было судить по измѣненному іодному числу масла (принимая, конечно, легкую присоединяемость выдѣливагося галоида къ ненасыщеннымъ соединеніямъ масла). Сначала опредѣлялись іодныя числа маселъ обыкновеннымъ способомъ по методу Гюбля; затѣмъ опредѣленные навѣски смѣси масла и  $\text{CHJ}_3$  или  $\text{CHCl}_3$  помѣщались въ сухія, герметически закрывающіяся склянки и выставлялись на свѣтъ. Черезъ нѣкоторое время проба вынималась, масло очищалось и снова опредѣлялось іодное число. Рядомъ для контроля инсолировались въ тѣхъ же условіяхъ и чистое льняное масло и растворъ масла какао въ эфирѣ (чтобы имѣть условія, тождественныя съ хлороформнымъ его растворомъ). Навѣски для инсоляціи слѣдующія:

1) Льняное масло	43,55	гр.
Хлороформъ	58,74	»
2) Льняное масло	59,53	»
Іодоформъ	5,	»
3) Масло какао	7,	»
Хлороформъ	53,26	»
4) Масло какао	15,	»
Іодоформъ	4,	»
5) Масло какао	7,	»
Сърн. эфиръ	23,	»

Результаты приводятся въ слѣд. таблицахъ, въ которыхъ въ столбцахъ:

*a*—разумѣется навѣска масла,

*b*—количество прибавленнаго Гюблевскаго раствора,

*c*—титръ Гюблевск. раствора (число показываетъ, сколько куб. сант. титрованнаго раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  идетъ на 10 куб. сант. взятаго Гюблевск. раствора),

*d*—количество израсходованныхъ куб. сант.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при обратномъ титрованіи.

*e*—Вычисленное іодное число.

Титръ раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  во всѣхъ опытахъ=0,01197. Титрование всегда велось черезъ 24 часа.

Масло какао чистое.

	a.	b.	c.	d.	e.
	0,4	25	17,54	31,9	35,7
	0,4	25	17,54	31,95	35,7
Послѣ инсол. съ эфиромъ. . . .	0,334	25	16	30,2	35,3

Масло какао послѣ инсоляціи съ  $\text{CHCl}_3$ .

	a.	b.	c.	d.	e.
Отъ 28 янв. по 9 февр. . . . .	0,4677	25	16	27,4	32
„ 28 „ „ 9 „ . . . . .	0,4693	25	16	27	33
„ 28 „ „ 15 марта. . . . .	0,399	25	13,5	23,2	31,5

Масло какао послѣ инсоляціи съ  $\text{CHJ}_3$ .

	a.	b.	c.	d.	e.
Отъ 28 янв. по 10 марта. . . .	0,484	25	13,5	21	31
„ 28 „ „ 10 „ . . . . .	0,3	25	13,5	25,3	33

Льняное масло чистое.

	a.	b.	c.	d.	e.
	0,2056	50	17,5	58	171
	0,277	50	17,54	48,4	169
	0,278	50	17,54	48,1	170

Льняное масло послѣ инсоляціи съ  $\text{CHCl}_3$ .

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>e.</i>
Отъ 28 янв. по 9 февр. . . .	0,403	40	20	29,9	148
» 28 » » 9 » . . . .	0,284	40	20	44,3	150
» 28 » » 9 » . . . .	0,255	40	11,5	12,6	156
» 28 » » 15 марта . . . .	0,2468	50	16	50,1	145
» 28 » » 15 » . . . .	0,41	50	16	30,6	144

Льняное масло послѣ инсоляціи съ  $\text{CHJ}_3$ .

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>e.</i>
Отъ 28 янв. по 9 февр. . . .	0,2786	50	17,5	50,7	158
» 28 » » 9 » . . . .	0,246	51,3	17	54,4	159
» 28 » » 9 » . . . .	0,284	51,5	17	50	157
» 28 » » 20 » . . . .	0,293	40	11,5	17	118

Какъ собственно дѣйствуетъ  $\text{CHCl}_3$  на пониженіе іоднаго числа ненасыщенныхъ соединеній масла пока утверждать затруднительно; что же касается іодоформа, то выделяющійся изъ него іодъ вѣроятно присоединяется къ непредѣльнымъ соединеніямъ масла: такъ, если къ разложившемуся уже съ выдѣленіемъ свободного іода раствору іодоформа прибавить хотя бы льняное масло, то наступаетъ обезцвѣчиваніе раствора и свободного іода не наблюдается до тѣхъ поръ, пока насыщеніе достигнетъ извѣстнаго предѣла и при дальнѣйшемъ распаденіи  $\text{CHJ}_3$  растворъ снова окрашивается свободнымъ іодомъ. Мною было поставлено нѣсколько опытовъ съ цѣлю количественнаго опредѣленія выделяющагося свободного іода въ чистомъ растворителѣ (хлороформѣ) и въ присутствіи непредѣльной элаидиновой кислоты. Опредѣленные навѣски  $\text{CHJ}_3$  въ опредѣленныхъ объемахъ  $\text{CHCl}_3$  помѣщались въ закрытыя склянки и черезъ сутки свободный іодъ оттитровывался.



Результаты приводятся въ таблицѣ.

№№	Элаидинов. кисл. въ гр.	$\text{CHJ}_3$ въ гр.	$\text{CHCl}_3$ въ куб. сант.	Титрованіе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .	Количество іода въ навѣскѣ $\text{CHJ}_3$ .	Количество сво- боднаго іода.	Выдѣленіе іода въ %.
1	»	0,5	100	19,3	0,480	0,23	47,9
2	»	0,5	50	15,4	0,480	0,184	38,3
3	»	0,5	25	13,8	0,480	0,165	34,3
4	»	1	50	20	0,961	0,263	27,3
5	»	2,5	50	39,8	2,41	0,475	19,7
6	»	2,5	50	39,6	2,41	0,475	19,7
7	0,2	2,5	50	32	2,41	0,383	15,8
8	0,3	2,5	50	25	2,41	0,298	12,4
9	0,4	2,5	50	22	2,41	0,263	10,9

Изъ таблицы видно, что чѣмъ разбавленнѣе растворъ, тѣмъ большій % выдѣленія іода изъ данной навѣски; при одной и той же концентрации (№ въ таблицѣ 3 и 4) меньшее количество  $\text{CHJ}_3$  разлагается относительно больше <sup>1)</sup>; элаидиновая кислота отчасти связываетъ выдѣлившійся іодъ и %-ное содержаніе свободнаго іода падаетъ.

Какъ общій выводъ нужно признать относительную непрочность  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHJ}_3$  въ растительныхъ маслахъ при дѣйствіи повышенной температуры и свѣта и имѣть это въ виду при точныхъ опредѣленіяхъ іоднаго числа по способу Гюбля. Наблюденія сдѣланы въ лабораторіи проф. А. П. Лидова, въ Харьковскомъ Технологическомъ Институтѣ.

Мая 15 дня 1906 г.

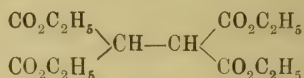
<sup>1)</sup> Это явленіе указываетъ и С. Шуйтенъ (Schuyten). Centralbl 1900. II. 1007.

# Изъ лабораторіи органической химіи Томскаго Технологическаго Института.

## 9. О періодическихъ явленіяхъ при кристаллизаціи.

Д. Алексѣева.

Расплавленный этантетракарбоновый эфиръ, строеніи:



распределенный тонкимъ слоемъ на какой либо поверхности, при отвердѣваніи при обыкновенной темп. не застываетъ равномернымъ слоемъ, а даетъ чрезвычайно своеобразныя концентрическія фигуры (рис. 1 табл. XVI), причемъ особенно обращаетъ на себя вниманіе одна интересная сторона ихъ образованія—а именно періодичность, съ какой эти концентрическія кольца—зоны—появляются и распространяются вокругъ cadaго центра кристаллизаціи. Если нагрѣтую платиновую пластинку покрыть тонкимъ слоемъ эфира, распредѣливъ его равномерно стеклянной палочкой, и предоставить спокойно охлаждаться, то при нѣкоторой степени переохлажденія самопроизвольно появляются одинъ или нѣсколько центровъ, вокругъ которыхъ и начинается происходить застываніе, распространяясь равномерно по всѣмъ направленіямъ и образуя маленькіе диски, состоящіе изъ радіально расположенныхъ иглъ.

Затѣмъ ростъ кристалловъ въ нѣкоторый моментъ внезапно на мгновеніе приостанавливается, но тотчасъ же начинается опять, причемъ вновь образующіеся кристаллы не составляютъ уже непосредственнаго продолженія иглъ центральнаго диска, но образуютъ вокругъ него кольцевую зону, тоже изъ радіально расположенныхъ иглъ. Распространеніе этой зоны также приостанавливается на нѣкоторый моментъ, послѣ чего вокругъ нея вырастаетъ третья зона, и т. д. до тѣхъ поръ, пока весь жидкій слой не затвердѣетъ въ систему только зонъ (рис. 2 и 3). Распространеніе кристаллизаціи кругами идетъ съ поразительной правильностью, напоминая распространеніе волнъ на плоской поверхности, причемъ въ каждый моментъ всѣ точки какой нибудь зоны, вышедшей изъ одного центра,

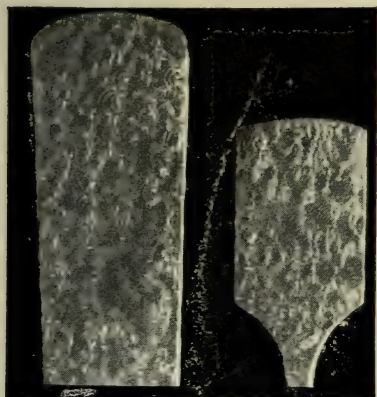


Рис. 1.

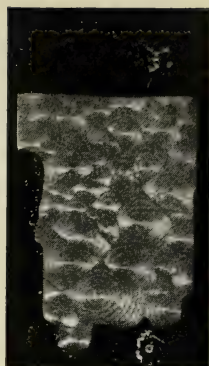


Рис. 2.

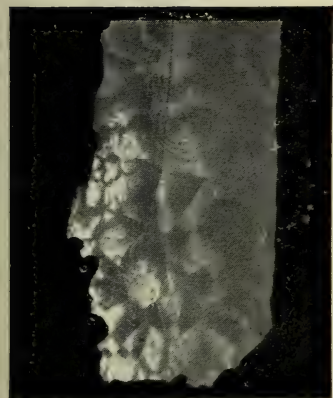


Рис. 3.

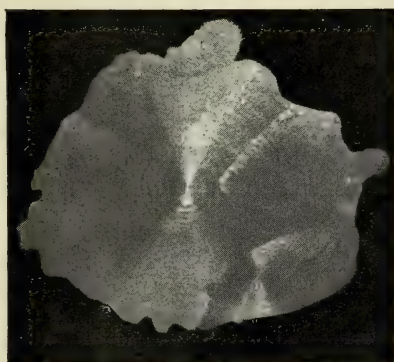


Рис. 4.

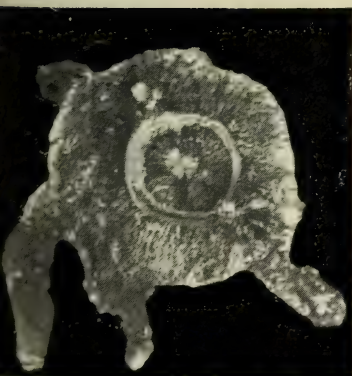


Рис. 5.



Рис. 6.

Къ статьѣ Алекѣева.



LIBRARY  
OF THE  
STATE OF ILLINOIS

находятся какъ бы въ одной фазѣ—остановка и новое распространіе кристаллизаціи происходитъ по всей окружности въ одинъ и тотъ же моментъ. Съ особенной отчетливостью образованіе зонъ наблюдается въ томъ случаѣ, если, не дожидаясь самопроизвольнаго появленія центровъ кристаллизаціи, произвести искусственное зараженіе прикосновеніемъ твердаго кристалла къ какойнибудь точкѣ жидкаго слоя. (Рис. 4, табл. XVI, заражено въ центрѣ).

Причина этого явленія лежитъ, какъ оказывается, въ переохлажденномъ состояніи эфира во время кристаллизаціи, въ чемъ можно убѣдиться изъ слѣдующаго простаго опыта. Этантиракарбоновый эфиръ плавится при  $74^{\circ}$ — $75^{\circ}$ , кристаллизуется изъ  $(C_2H_5)_2O$  и изъ расплавленнаго состоянія въ иглахъ; въ сравнительно большихъ массахъ переохлаждается до  $60^{\circ}$ — $65^{\circ}$ , а въ капиллярныхъ трубкахъ до  $50^{\circ}$ . Если на пластинкѣ, покрытой слоемъ расплавленнаго, но еще не переохлажденного эфира, произвести зараженіе въ какойнибудь точкѣ, то кристаллизація спокойно распространяется отъ этой точки иглами на большое разстояніе, и лишь въпослѣдствіи, отъ продолжающагося охлажденія пластинки, начинаетъ происходить образованіе зонъ: рис. 5—зараженіе произведено кольцевымъ штрихомъ, внутрь и наружу отъ котораго идутъ иглы. Если же зараженіе произвести въ эфирѣ, уже достаточно переохлажденномъ, то мы получаемъ зоны, періодически распространяющіяся сразу отъ мѣста зараженія: рис. 6 (табл. XVI) немного увеличенъ.

Прибавлю къ этому, что незначительнымъ нагрѣваніемъ пластинки можно превратить періодическую кристаллизацію въ непрерывную, и наоборотъ, усиленнымъ охлажденіемъ вызвать появленіе зонъ вмѣсто равномернаго застыванія.

При разсматриваніи концентрическихъ узоровъ въ поляризованномъ свѣтѣ ясно видно, что каждая зона съ внѣшней стороны оканчивается рѣзкой границей, и что только нѣкоторыя точки этой границы служатъ началомъ кристаллизаціи для слѣдующей зоны. Образованіе этой рѣзкой границы указываетъ на внезапное прекращеніе роста кристалловъ, и причина этого прекращенія кроется въ измѣненіи поверхностнаго натяженія жидкаго слоя. Наблюдая ходъ распространенія зонъ въ увеличительное стекло, легко замѣтить, что къ моменту остановки роста зоны отъ концовъ образовавшихся кристалловъ отходитъ кольцевая волна жидкости, совершенно обнажая поверхность пластинки и прерывая такимъ образомъ ростъ кристалловъ. Но черезъ самый незначительный промежутокъ времени жидкость обратной волной опять подходитъ къ

кристалламъ до полного соприкосновенія съ ними, и этимъ даетъ возможность дальнѣйшему ихъ росту—но уже въ слѣдующей зонѣ. Причина этой любопытной игры капиллярныхъ силъ очевидно слѣдующая: выдѣленіе скрытой теплоты при отвердѣваніи части жидкости, производя нагрѣваніе, уменьшаетъ поверхностное натяженіе, такъ что натяженіе близъ-лежащихъ холодныхъ слоевъ получаетъ перевѣсъ и увлекаетъ къ себѣ всю жидкость отъ концовъ растущихъ кристалловъ, подобно тому, какъ въ извѣстномъ опытѣ вода разступается отъ капли спирта. Но охлажденіе лучеиспусканіемъ и конвекціей уравниваетъ температуры и поверхностныя натяженія, и жидкость принимаетъ прежнее положеніе. Затѣмъ то же явленіе повторяется далѣе и далѣе. По мѣрѣ продолжающагося охлажденія періодъ становится все меньше и меньше (рис. 2 и 3), и наконецъ періодичность сказывается лишь въ едва уловимомъ миганьи, съ которымъ распространяется застываніе эфира.

Замѣчу еще, что это періодическое застываніе удобно наблюдать въ не очень узкихъ капиллярныхъ трубкахъ. Наполнивъ всасываньемъ горячій капилляръ эфиромъ, ему даютъ стечь такъ, чтобы только стѣнки были покрыты тонкимъ слоемъ эфира. При медленномъ остываніи въ воздушной банѣ легко получается значительное переохлажденіе, и наконецъ эфиръ на стѣнкахъ кристаллизуется періодически, давая капилляру чрезвычайно любопытный поперечно-полосатый видъ.

Заканчивая описаніе этого явленія я не могу не упомянуть объ интересной работѣ Г. Бехольда <sup>1)</sup> относительно образованія колецъ въ желатинѣ при диффузии въ нее солей, дающихъ съ растворенными въ ней солями нерастворимые осадки. Періодическое появленіе колецъ осадка онъ объясняетъ образованіемъ пересыщеннаго раствора и послѣдующимъ его распаденіемъ на насыщенный растворъ и осадокъ. Такимъ образомъ основной причиной періодичности какъ у него, такъ и у меня является одно и то же обстоятельство: переходъ веществомъ извѣстной границы устойчивости, нестабильное состояніе вещества.

Само собой разумѣется, что далеко не всякое вещество, способное переохлаждаться, будетъ при кристаллизаціи обнаруживать періодическія явленія—для того, чтобы имѣла мѣсто періодичность, необходимо одновременное существованіе двухъ главныхъ условій: быстрой измѣняемости поверхностнаго натяженія около точки плав-

<sup>1)</sup> Н. Bechhold. Strukturbildungen in Gallerten. Zeit. phys. Chemie. 52, 185.



ленія, для того, чтобы волна жидкости могла возникнуть дѣйствіемъ капиллярныхъ силъ, и незначительной вязкости, для того, чтобы движеніе волны—ея приливъ и отливъ—могли совершиться достаточно быстро сравнительно съ ростомъ кристалловъ. Изъ другихъ веществъ, испробованныхъ мной, даютъ зоны при застываніи бензофенонъ и кумаринъ, но у нихъ обоихъ зоны выражены крайне неотчетливо.

Томскъ, ноябрь, 1905 г.

## Нѣсколько словъ о примѣненіи кислорода, получаемого электролитическимъ способомъ, для опытовъ съ калориметрической бомбой Бертело.

П. В. Зубова.

Въ 7 тетради «Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase» за 1903 годъ Бертело помѣстилъ статью подъ заглавіемъ: «Ueber die Verunreinigungen komprimierten Sauerstoffes und über ihre Rolle bei den Verbrennungen mittels der kalorimetrischen Bombe».

Указавъ въ началѣ на необходимость употребленія абсолютно чистаго кислорода при опредѣленіи теплотъ горѣнія помощью калориметрической бомбы, Бертело описываетъ способы очищенія кислорода въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ получается самимъ изслѣдователемъ и переводится въ бомбу посредствомъ нагнетательнаго насоса.

Переходя къ разсмотрѣнію чистоты приготовляемаго заводскимъ путемъ сгущеннаго кислорода, которымъ въ послѣднее время почти исключительно пользуются изслѣдователи при калориметрическихъ опредѣленіяхъ, и указавъ на способы его полученія, Бертело останавливается на кислородѣ, приготовляемомъ электролитическимъ путемъ, и признаетъ постоянное присутствіе въ немъ большаго или меньшаго количества водорода. Въ виду вреднаго вліянія примѣшаннаго къ кислороду водорода на результаты опредѣленій теплотъ горѣнія, Бертело предлагаетъ предварительно опредѣлять количество его и вводить въ результаты опытовъ соотвѣтствующую поправку. Величину этой поправки онъ находитъ, подвергая сгущенный кислородъ элементарному анализу путемъ сжигенія.

Въ изслѣдованномъ Бертело случаѣ онъ нашелъ полъ-миллиграмма водорода въ количествѣ кислорода, потребномъ для одного

опыта съ калориметрической бомбой. Это количество водорода выдѣляетъ 17,2 калорій при сожженіи, что составляетъ поправку въ 2—3 тысячныхъ величины для теплоты горѣнія изслѣдуемаго тѣла.

Такъ какъ количество примѣшаннаго къ кислороду водорода по мнѣнію Бертело различно и можетъ достигать болѣе или менѣе значительной величины, то онъ приходитъ къ слѣдующему заключенію: Jede kalorimetrische Bestimmung, bei der nicht das im elektrolytischen Sauerstoff enthaltene Quantum Wasserstoffs genau angegeben wird, muss als zweifelhaft angesehen werden. Такое заключеніе нельзя не признать важнымъ для термехимика, такъ какъ оно въ значительной степени подрываетъ вѣру въ точность величинъ для теплотъ горѣнія. На меня лично выводъ Бертело произвелъ тѣмъ болѣе впечатлѣніе, что онъ находится въ несогласіи съ моими взглядами, высказанными уже ранѣе. Въ моей статьѣ: Нѣсколько замѣчаній относительно опредѣленія теплотъ горѣнія съ помощью калориметрической бомбы по методу Бертело <sup>1)</sup>, я говорилъ, что «горѣніе болѣе или менѣе значительнаго количества испарившагося въ бомбѣ вещества можетъ быть неполнымъ», и что «нѣкоторое количество вещества въ видѣ пара можетъ перейти въ окружающее чашку пространство и остаться совершенно несгорѣвшимъ». Въ другомъ мѣстѣ той же статьи мною было высказано положеніе, что «иногда неполное горѣніе заключается въ томъ, что вещество не сгораетъ вовсе, даже до окиси углерода, и зависитъ исключительно отъ того, что нѣкоторое количество жидкости перешло въ парообразное состояніе. [Убѣдиться въ неполнотѣ сгоранія тѣла, перешедшаго въ парообразное состояніе, легко при выпусканіи послѣ опыта изъ бомбы газовъ, которые нерѣдко имѣютъ запахъ, свойственный сожженной жидкости]». Такимъ образомъ я признаю, что пары и газы, примѣшанные въ незначительномъ количествѣ къ кислороду, заключенному въ бомбѣ, остаются по крайней мѣрѣ въ главной своей массѣ не сгорѣвшими.

Употребляя методъ элементарнаго анализа для вывода своего заключенія, Бертело, очевидно, допускаетъ, что весь примѣшанный къ кислороду водородъ при опытѣ съ калориметрической бомбой сгораетъ сполна. Хотя вводимый въ бомбу кислородъ, содержащій нѣкоторую примѣсь водорода, представляетъ лишь частный случай смѣси кислорода съ перешедшимъ въ парообразное состояніе тѣ-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 1904, 275.

томъ при опредѣленіи его теплоты горѣнія и нѣтъ основанія предполагать, что такая смѣсь кислорода и водорода проявляетъ особые свойства въ отношеніи неполноты горѣнія при опытахъ съ калориметрической бомбой, тѣмъ не менѣе, чтобы быть вполне убѣжденнымъ, что высказанное мною общее положеніе имѣетъ мѣсто и для водорода, я предпринялъ съ нимъ рядъ опытовъ.

Поставленный вопросъ старался я выяснитъ двумя путями. Во-первыхъ я сжигалъ тѣло помощью кислорода, къ которому примѣшивалъ опредѣленные количества водорода. Полученныя такимъ образомъ термическія данныя сравнивались съ результатомъ опытовъ, произведенныхъ при употребленіи чистаго кислорода (изъ  $ZnO_2$ ). Количество водорода опредѣлялось по объему и вводилось въ бомбу помощью слѣдующаго приспособленія. Два стеклянныхъ цилиндра, изъ которыхъ одинъ представлялъ опрокинутую бюретку и являлся неподвижной частью прибора, соединялись внизу каучуковою трубкою и наполнялись ртутью. Водородъ собирался въ бюретку и помощью перемѣщеній въ вертикальномъ направленіи другого цилиндра вводился въ бомбу черезъ центральный винтъ въ нужномъ количествѣ. Дѣленія бюретки, разность уровней ртути въ цилиндрахъ и температура комнаты доставляли всѣ необходимыя данныя для приблизительнаго опредѣленія количества введеннаго въ бомбу водорода. Соблюдая нѣкоторыя предосторожности, какъ, напримѣръ, не касаясь прибора по крайней мѣрѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, предшествующихъ опыту, наблюдая положеніе уровней ртути помощью зрительной трубы и проч., я считалъ, что опредѣленіе количествъ вводимаго въ бомбу водорода производится мною съ достаточною для моихъ цѣлей точностью. Послѣ введенія въ бомбу нужнаго количества водорода она наполнялась кислородомъ до давленія 25 атмосферъ. и производилось сожженіе. Привожу таблицу результатовъ моихъ опытовъ. Первый столбецъ заключаетъ взятые для опытовъ количества водорода, выраженные въ граммахъ. Какъ видно изъ чиселъ, въ большинствѣ случаевъ я вводилъ въ бомбу водородъ въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ онъ можетъ находиться въ видѣ примѣси къ кислороду, получаемому электролитическимъ путемъ и употребляемому при опытахъ опредѣленія теплоты горѣнія. Это дѣлалось мной для большей убѣдительности получаемыхъ результатовъ.

Второй столбецъ заключаетъ количества калорій, выдѣленныхъ при сгораніи введеннаго въ бомбу водорода въ предположеніи, что онъ сгораетъ сполна. Эти числа выражаютъ собою поправки на



горѣніе водорода, которыя Бертелло предлагаетъ вводить въ результаты опредѣлений теплотъ горѣнія тѣла.

Въ третьемъ столбцѣ находятся числа, выражающія въ граммахъ взятыя для опытовъ количества вещества, теплота горѣнія котораго опредѣляется.

Четвертый столбецъ заключаетъ тепловые эффекты опытовъ за вычетомъ тепла, выдѣленнаго при полномъ горѣніи примѣшаннаго къ кислороду водорода. Другими словами, въ этомъ столбцѣ находятся количества тепла, выдѣленные сожженнымъ тѣломъ и найденныя при помощи введенія поправки на теплоту горѣнія водорода, предложенной Бертелло.

Въ пятомъ столбцѣ находятся количества тепла, выдѣленные при опытахъ сжигавшимся веществомъ и найденныя посредствомъ прямыхъ опредѣлений теплоты горѣнія этого соединенія въ чистомъ кислородѣ. Три опыта опредѣленія теплоты горѣнія тѣла, служившаго матеріаломъ для настоящаго изслѣдованія, дали слѣдующія величины на 1 граммъ вещества:

9375,9	кал.	(100,00)
9388,3	•	(100,13)
9393,0	•	(100,18)

Изъ этихъ опытовъ получается средняя величина, равная 9385,7 кал. Помножая эту величину на количество вещества, бравшееся при каждомъ опытѣ сжигенія въ присутствіи водорода, мы получаемъ ту часть теплого эффекта опыта, которая приходится на долю сжигаемаго тѣла. Эти числа и находятся въ пятомъ столбцѣ.

Послѣдній столбецъ заключаетъ разницы между числами четвертаго и пятаго столбцовъ.

0,00051 гр.	17,6 кал.	0,7813 гр.	7326,0 кал.	7333,0 кал.	— 7,0 кал.
0,00084	29,1	0,8591	8048,3	8063,3	—15,0
0,00143	49,5	1,0871	10197,0	10203,2	— 6,2
0,00256	88,6	0,7612	7082,8	7144,4	—61,6
0,00319	110,4	0,7597	7100,4	7130,3	—29,9

Приведенная таблица показываетъ, что тѣ части тепловыхъ эффектовъ опытовъ, которыя приходятся на долю сжигаемаго тѣла, всегда меньше въ тѣхъ случаяхъ, если мы будемъ вычислять ихъ при введеніи поправки на горѣніе водорода, предложенной Бертелло, чѣмъ если мы будемъ получать ихъ на основаніи знанія теплоты горѣнія, употребляемаго при опытахъ соединенія. Хотя разница

эта и не велика и по большей части находится близко къ предѣлу ошибки метода, тѣмъ не менѣе сохраненіе направленія въ одну сторону этой разницы говоритъ за то, что величина предлагаемой Бертело поправки на горѣніе водорода слишкомъ велика, т. е. что не весь примѣшанный къ кислороду водородъ сгораетъ. Это подтверждается и слѣдующими моими изслѣдованіями.

Послѣ сожженія тѣла въ присутствіи водорода газы, находившіеся въ бомбѣ, пропускались черезъ накалившую трубку въ печкѣ для органическаго анализа и изслѣдовались на содержаніе водорода. Во всѣхъ случаяхъ было обнаружено его присутствіе и такимъ образомъ окончательно установлено, что примѣшанный къ кислороду водородъ при опытахъ съ калориметрической бомбой сгораетъ не сполна.

Повидному слѣдуетъ предположить, что сгораетъ только та часть водорода, которая находится въ смѣси съ кислородомъ, участвующимъ въ процессѣ горѣнія. Такое предположеніе находитъ себѣ подтвержденіе въ слѣдующемъ опытѣ. Въ бомбу вводилось около 0,004 гр. водорода и затѣмъ количество кислорода, употребляемое при опытахъ опредѣленія теплоты горѣнія. Несмотря на то, что въ составъ этой смѣси водородъ входилъ въ гораздо большемъ количественномъ отношеніи, чѣмъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ является примѣсью къ кислороду, получаемому электролитическимъ путемъ, тѣмъ не менѣе смѣсь эта послѣ пропусканія электрическаго тока, которымъ я пользовался для воспламененія тѣла при моихъ калориметрическихъ опредѣленіяхъ, осталась безъ измѣненія, на что указывалъ термометръ, не отмѣчая ни малѣйшаго повышенія температуры.

Если предположеніе, что изъ примѣшаннаго къ кислороду водорода сгораетъ лишь та его часть, которая находится въ смѣси съ кислородомъ, участвующимъ въ процессѣ горѣнія, имѣетъ мѣсто въ дѣйствительности, то поправку на горѣніе водорода, предложенную Бертело, слѣдуетъ значительно уменьшить. Бертело предлагаетъ при опытахъ съ калориметрической бомбой брать изслѣдуемое тѣло въ такомъ количествѣ, чтобы при горѣніи его расходовалось кислорода, заключеннаго въ бомбѣ, не болѣе 20%. Если мое предположеніе справедливо, то стало бытъ сгораетъ не болѣе  $\frac{1}{5}$  части примѣшаннаго къ кислороду водорода и такимъ образомъ предложенную Бертело поправку слѣдуетъ уменьшить по крайней мѣрѣ въ пять разъ. Уменьшеніе же поправки въ пять разъ исключаетъ совершенно необходимость пользоваться выводомъ

Бертело, такъ какъ, очевидно, прилагая къ вычисленіямъ предложенную Бертело поправку, мы вносимъ бѣльшую ошибку въ результаты опытовъ, чѣмъ оставляя ихъ безъ поправки.

Оставляя въ сторонѣ количественную сторону вопроса, мои опыты во всякомъ случаѣ, мнѣ кажется, достаточно убѣдительно показываютъ, что при опытахъ съ калориметрической бомбой водородъ, примѣшанный къ кислороду, сгораетъ не весь, а стало быть методъ элементарнаго анализа, употребленный Бертело для вывода поправки на горѣніе водорода, приложенъ имъ не вполне удачно, и поправка эта во всякомъ случаѣ слишкомъ велика. Если же мы примемъ во вниманіе, что примѣсь водорода къ кислороду, получаемому электролитическимъ путемъ, вообще бываетъ незначительна и что при предположеніи даже полнаго сгоранія водорода поправка на теплоту его горѣнія близка къ предѣлу погрѣшности метода, то опыты мои, показывающіе, что поправка эта должна быть уменьшена, мнѣ кажется въ значительной мѣрѣ смягчаютъ суровый выводъ Бертело относительно тѣхъ данныхъ, которыя добыты помощью калориметрической бомбы при употребленіи электролитическаго кислорода, и восстанавливаютъ до извѣстной степени довѣріе къ полученнымъ ранѣе величинамъ для теплотъ горѣнія соединеній.

Все сказанное мною относится лишь къ такому электролитическому кислороду, при приготовленіи котораго соблюдались всѣ предосторожности, необходимыя для полученія его въ возможно чистомъ видѣ. Я не касаюсь тѣхъ исключительныхъ случаевъ, когда вслѣдствіе небрежности приготовленія примѣсь водорода къ кислороду можетъ достигать очень значительнаго количества, на примѣръ 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Въ № 38 Zeitschrift für angewandte Chemie за 1905 г. описанъ взрывъ бомбы съ кислородомъ, полученнымъ электролитическимъ способомъ и содержащимъ въ видѣ примѣси 20,1% по объему водорода. Очевидно, что изложенное мною исключаетъ изъ разсмотрѣнія подобные случаи—здѣсь уже мы имѣемъ дѣло, строго говоря, не съ кислородомъ, а съ гремучей смѣсью, совершенно непригодной для опытовъ съ калориметрической бомбой.

---



содержаніи холестерина въ жирахъ и нефтяхъ и о  
вытекающей отсюда генетической связи между ними.

М. А. Ракузина.

Еще въ 1904 году, когда я увидѣлъ зависимость между угломъ  
вращения производныхъ нефти и ихъ удѣльнымъ вѣсомъ, я выска-  
залъ убѣжденіе, что въ нихъ должно быть растворено какое нибудь  
вращающее начало, и что содержаніе его въ различныхъ deriva-  
тахъ должно возрастать съ удѣльнымъ вѣсомъ. Занятый вопросами  
низко-химической геологіи различныхъ нефтей земного шара,  
связью между нефтями и жирами и т. п., я вопросъ о вращающемъ  
началѣ нефтей на время оставилъ. Тѣмъ временемъ I. Маркуссонъ,<sup>1)</sup>  
новываясь на работахъ Вальдена<sup>2)</sup> и моихъ производилъ рас-  
щепленіе техническихъ жирныхъ кислотъ, не освобожденныхъ отъ  
холестерина: подъ конецъ перегонки переходили продукты разло-  
женія жирныхъ кислотъ, напоминающіе собою минеральныя сма-  
зочныя масла и продукты расщепленія холестериновъ, менѣе лету-  
чѣ, чѣмъ жирныя кислоты. Эти холестерины находились въ  
видѣхъ жирныхъ кислотахъ, получаемыхъ отжимкой въ видѣ  
пленокъ. Послѣдніе даютъ 3—9,6% не омыляющихся маселъ  
желтокоричневаго цвѣта, напоминающихъ минеральныя масла и  
обладающихъ зеленою флуоресценціей. Масла эти показали  
 $n_D^{20} = 4,8^\circ$  до  $9,6^\circ$  въ бензольномъ растворѣ и еще давали слабыя  
реакціи Либермана и Гагеръ-Зальковского на холестеринъ. Далѣе  
Маркуссонъ приходитъ къ заключенію, что содержаніе холестерина  
въ маслахъ изъ нефти могло-бы объяснить установленную мною  
зависимость между вращательною способностью минеральныхъ ма-  
селъ и ихъ удѣльнымъ вѣсомъ, а слѣдовательно и ихъ точкой  
кипѣнія, вязкостью, цвѣтомъ и молекулярнымъ вѣсомъ.

Такъ какъ оптическая дѣятельность нефтей побудила меня скло-  
ниться на сторону Энглера по вопросу о происхожденіи нефти  
изъ рыбъ и т. д., то я рѣшился провѣрить вращательную способ-

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt, 1905, I, 400.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 1904.

ность животныхъ жировъ вообще. Оказалось, что вопросъ этотъ еще вовсе не былъ изслѣдованъ, и что какъ разъ рыбы и тюленьи жиры обладаютъ ясно выраженной вращательной способностью, при чемъ встрѣчаются рыбы жиры какъ лѣвые, такъ и правые, но преобладаютъ лѣвые <sup>1)</sup>. Кромѣ рыбныхъ жировъ оказался активнымъ только ланолинъ, въ которомъ Чугаевъ <sup>2)</sup> въ 1900 году открылъ холестеринъ при помощи ряда реакцій, весьма чувствительныхъ и чрезвычайно красивыхъ. Реакціи эти мнѣ показались особенно пригодными для маслянной химіи, такъ какъ онѣ происходятъ только въ отсутствіи воды, и разрушаются ею.

Реакціи Чугаева можно раздѣлить на 2 категоріи: 1) съ хлорангидридами нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ въ присутствіи  $ZnCl_2$ , и 2) съ трихлоруксусной кислотой.

Изъ реакціи первой категоріи Чугаевъ описываетъ реакціи съ хлористымъ ацетиломъ, бутириломъ, бензоиломъ и фталиломъ въ присутствіи  $ZnCl_2$  (кусочъ). Первые 3 реактива даютъ красивыя окрашиванія отъ ярко-краснаго до темно-фіолетоваго, а хлористый фталилъ даетъ кубово-синее окрашиваніе при кипяченіи съ холестериномъ въ растворѣ въ безводномъ хлороформѣ.

Съ трихлоруксусной кислотой Чугаевъ работалъ такъ: небольшое количество  $CCl_3COOH$  расплавляется въ пробиркѣ на голомъ огнѣ и къ безцвѣтной жидкости прибавляютъ крупинку холестерина; тогда, смотря по количеству взятаго холестерина, получаютъ окрашиванія отъ свѣтло-розоваго до темно-малиноваго.

Окрашиванія при реакціяхъ обѣихъ категорій разрушаются водою и другими содержащими гидроксилъ веществами.

Первую серію опытовъ я произвелъ надъ веществами, перечисленными въ прилагаемой таблицѣ (стр. 1132), при чемъ я остановился на хлористомъ ацетилѣ въ присутствіи  $ZnCl_2$  съ одной стороны и на трихлоруксусной кислотѣ съ другой стороны.

Дихлоруксусная кислота дѣйствуетъ въ большинствѣ случаевъ только при нагрѣваніи, и окрашиванія не столь ярки, какъ при трихлоруксусной кислотѣ.

<sup>1)</sup> Это подтвердилъ недавно и Энглеръ. Chem. Ztg. 1906. 711.

<sup>2)</sup> Л. А. Чугаевъ. «О нѣкоторыхъ реакціяхъ холестерина». Русскій Архивъ Патологіи, Клинической Медицины и Бактеріологіи, издаваемый подъ редакціей проф. В. В. Подвысоцкаго. С.-Петербургъ. 1900.

Монохлоруксусная кислота—вовсе не дѣйствуетъ.

При испытаніи нефтяныхъ маселъ и т. п. я произвожу реакцію Чугаева слѣдующимъ образомъ: 1)  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{ZnCl}_2$ . Пару капель испытуемаго вещества растворяютъ въ безводномъ хлороформѣ; тѣмъ прибавляютъ избытокъ хлористаго ацетила. На границѣ жидкостей образуется темное кольцо, напоминающее кольцо, получаемое при реакціи на  $\text{HNO}_3$ . Отъ прибавленія кусочка  $\text{ZnCl}_2$  (или ацетикомъ) окрашиваніе распространяется по всей жидкости.— Реакціи съ хлорангидридами кислотъ производятъ подъ дигесторіемъ. Самыя окрашиванія весьма непостоянны, и только при веществахъ съ малымъ содержаніемъ холестерина на завтра еще можно различать цвѣтъ прозрачной жидкости; въ остальныхъ случаяхъ на завтра получаются темныя жидкости неопредѣленнаго цвѣта.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Этотъ реактивъ я считаю наиболѣе удобнымъ и чувствительнымъ <sup>1)</sup>. На кончикъ рогового ножа берутъ 1 кристалликъ трихлоруксусной кислоты и расплавляютъ его на пламени спичкою съ пламя спички (маленькое пламя Бунзеновской горѣлки); въ безцвѣтной жидкости достаточно прибавить долю капли нефтяного масла (уд. вѣсъ больше 0,800), чтобы получить прекрасное окрашиваніе отъ свѣтло-розоваго до темно-краснаго; это окрашиваніе иногда переходитъ въ фіолетовое (черезъ пару дней). Для реакцій берется пробирка діаметромъ 4—5 мм. и высотой 16—20 мм.

Пока испытаны съ хлористымъ ацетиломъ и трихлоруксусной кислотой указанныя въ таблицѣ тѣла. Въ дальнѣйшемъ я, по вышесказаннымъ соображеніямъ, пользуясь исключительно трихлоруксусной кислотой (см. таблицу на стр. 1132).

Въ дополненіе къ приведенной таблицѣ слѣдуетъ сказать, что реакція съ трихлоруксусной кислотой повидимому происходитъ только на «сухомъ» пути, а не въ растворахъ. Такъ напр. если смѣшать растворы  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и испытуемаго вещества въ хлороформѣ, то реакція не происходитъ. Но если полученныя «сухимъ» путемъ окрашенныя массы разбавить безводнымъ хлороформомъ, то темныя окрашиванія проявляются еще съ большею ясностью.

Далѣе слѣдуетъ замѣтить, что перечисленныя реакціи повидимому относятся къ животнымъ холестеринамъ, такъ какъ среди жировъ растительнаго царства извѣстно только пальмовое масло (см. таблицу), фотостеринъ котораго даетъ реакцію Чугаева. (То же касается сильно вращающихъ растительныхъ маселъ: касто-

<sup>1)</sup> Чугаевъ опредѣляетъ чувствительность своихъ реактивовъ въ 1:80.000.



Таблица окрашиваній холестерина и различныхъ маселъ хористымъ ацетиломъ —  
 $+ \text{ZnCl}_2$  и трихлоруксусной кислотой.

№ опы- товъ.	Испытуемые вещества, ихъ происхождение и т. п.	Уд. в. при 15°	Константы вращения (са- хариметр. градусы).	О к р а ш и в а н и я .	
				$\text{CH}_3\text{COC1} + \text{ZnCl}_2$	$\text{CCl}_3\text{COOH}$ .
1	Холестеринъ . . . . .	1,046 <sup>3)</sup>	$[\alpha]_D = -31^\circ 12'$ <sup>4)</sup>	Оранжевое.	Малиновокрасное при нагреваніи, ч резъ нѣсколько м нутъ синее.
2	Рыбій жиръ—бѣл., Норвеж.	0,9217	$-0,2^\circ$	Красное свѣтло- фиолет. на холо- ду.	На холоду—розово- е при нагревѣ. — кра- сное.
3	» » —желт., »	0,9185	$-3^\circ 6'$	Винно-красное.	Малиновокрасное
4	Ланолинъ (anhydricum) .	0,9345	$+11^\circ 24'$	Темнооранже- вое.	тоже (на вод. бан
5	Пальмовое масло . . .	0,9529	$+0,2^\circ$	—	тоже.
6	Машинное масло Бакинск.	0,9077	$+3^\circ 6'$	Кровянокрасное.	Темноокрасное (в холоду).
7	» » Америк.	0,9024	$+0,4^\circ$	Темноокрасное.	—
8	Веретенное » Бакинск.	0,8985	$+2^\circ 3'$	Коричневокрас- ное.	Кровянокрасное (в холоду).
9	» » Америк.	0,8553	$+0,4^\circ$	Темноокрасное.	—
10	Вазелиновое » Бакинск.	0,8607	$+1^\circ 0'$	Оранжевокрас- ное.	Темноокрасное (п нагревѣ).
11	Керосинъ Бакинскій . .	0,8252	$+0,3^\circ$	Свѣтлооранже- вое.	Желтоваторозово (вод. баня).
12	Фракція Бинагадн. нефти отъ 195°—210° въ пу- стотѣ . . . . .	0,9090	$+0,6^\circ$	Кровянокрасное.	—
13	Фракція Сибирской нефти отъ 120°—250° на воз- духъ . . . . .		$+0,5^\circ$	—	Свѣтло-фиолетов (поразительно сх ное съ реакціей лаго рыбьяго жи
14	Фракція I Пенсильван. н.	0,7275	$\angle +0,1^\circ$	Розовое.	—
15	» II » » <sup>5)</sup> . . . . .	0,8140	$+0,1^\circ$	Винноокрасное.	—
16	Фракція Ферганской неф- ти отъ 150°—270° на воздухъ <sup>1)</sup> . . . . .	0,8277	$+1^\circ 2'$	—	Прекрасныя ок шиванія отъ свѣ ло-розового до т номалинового; о времени пере дять въ фиолет вые.
17	Фракція Ферганской неф- ти <sup>2)</sup> отъ 150°—200° въ пустотѣ . . . . .		$+0^\circ 4'$	—	
18	Фракція нефти со Святого Острова 205°—215° въ воздухъ . . . . .	0,8560	$+0^\circ 4'$	—	
19	Лигроинъ—Грозненскій .	0,7385	$+0,25^\circ$	—	Слѣды окрашивані
20	Бензинъ . . . . .	0,7036	$+0,2^\circ$	Не даетъ окрашиваній.	

<sup>1)</sup> Керосиновая фракція. <sup>2)</sup> Испытано 7 маселъ изъ 3 мѣсторожденій. <sup>3)</sup> Цис (H<sub>2</sub>O<sub>20</sub> = 1) и взята мною изъ диссерт. Густава Штейна „Ueber Cholesterin“ Freiburg. 1905). Оттуда же  $[\alpha]_D$ . <sup>4)</sup> Въ эфирномъ растворѣ. <sup>5)</sup> Напоминаетъ родановую реакцію: лѣва. См. мою ст. о Пенсильванской нефти въ Ж. Р. Х. О. 1905. <sup>6)</sup> Частично рацемизова

роваго и сезамоваго, то они не содержатъ и слѣдовъ фитостериновъ; кртоновое масло только при нагрѣваніи даетъ сѣро-черныя окрашиванія, весьма далекія отъ холестериновыхъ.—Особенно характерно окрашиваніе бѣлаго рыбьяго жира; далѣе интенсивность окрашиванія рыбьихъ жировъ возрастаетъ съ угломъ вращенія. Такимъ образомъ возможно, что при процессахъ очистки рыбьихъ жировъ (и др. маселъ) пропадаетъ значительное количество холестериновъ.

Что касается погоновъ нефти <sup>1)</sup>, то интенсивность окрашиваній, а слѣд. и содержаніе холестерина, возрастаетъ у нихъ съ уд. вѣсомъ и константой вращенія. Эту зависимость можно замѣтить у маселъ Бакинскаго происхожденія. Американскія же масла съ вращеніемъ, почти въ 9 разъ меньшимъ, даютъ почти тѣ же окрашиванія, какъ Бакинскія. Отсюда ясно, что въ американскихъ погонахъ мы имѣемъ дѣло со смѣсью активныхъ и рацемизованныхъ холестериновъ. Это явленіе, съ которымъ несомнѣнно придется считаться въ геологіи нефтей.

Колориметрическій характеръ реакцій Чугаева врядъ-ли удастся примѣнить въ аналитической практикѣ. Реакціи съ хлорангидридами кислотъ характерны только самое короткое время, а цвѣта, даваемые  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , мѣняють оттѣнки и переходятъ въ другіе, отличные отъ первоначальныхъ.

Приведенная таблица даетъ поводъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

I. Содержаніе холестериновъ въ нефтяхъ представляетъ новый доводъ въ пслзу гипотезы Энглера и Гёфера о рыбномъ происхожденіи нефтей. Географическія и другія соображенія подтверждаютъ сказанное.

II. Кромѣ общности въ условіяхъ происхожденія нефти различныхъ мѣсторожденій земного шара обнаруживаютъ и общность матеріаловъ ихъ происхожденія.

III. Ничтожная вращательная способность Пенсильванской нефти повидимому, сводится къ присутствію въ ней рацемизованныхъ холестериновъ. (Если перегрѣть какое нибудь содержащее холесте-

<sup>1)</sup> Повидимому холестеринъ, не смотря на хорошую дефлегмацію при перегонкѣ, проходитъ всюду: я нашелъ слѣды холестерина даже въ нефтяныхъ кислотахъ изъ керосина, тщательно очищенныхъ.

ринъ масло, то при описанныхъ реакціяхъ получаютъ зеленныя и др. окрашиванія).

IV. Синтетически добытая нефть только тогда можетъ имѣть значеніе для объясненія нефтеобразовательныхъ процессовъ въ природѣ, когда она одновременно обладаетъ слѣдующимъ комплексомъ физико-химическихъ свойствъ:

- а) вращательной способностью (остаточною),
- б) оптической непрозрачностью по отношенію къ поляризованному лучу (углистые вещества и т. д.).
- с) содержаніемъ холестеринавъ, обусловливающихъ вращеніе и характерныя спеціальныя реакціи.
- д) дихроизмомъ, который, какъ мы видѣли, можетъ быть и скрытымъ, т. е. появляться только въ разбавленныхъ растворахъ.

Само собою разумѣется, что умалять значеніе такъ наз. органоеновъ въ нефти, т. е. О въ формѣ холестеринавъ и нефтяныхъ кислотъ, N—въ формѣ органическихъ основаній, S и P—не слѣдуетъ.

Если синтетической нефти не хватаетъ хотя-бы одного изъ перечисленныхъ свойствъ, то мы должны согласиться, что мы не приблизились къ натуральной нефти. Такъ напр. Харичковъ въ послѣднее время получилъ нефть по способу Сабатье и Сендерена, но она, какъ и слѣдовало ожидать, оказалась инактивной.

Въ заключеніе я считаю нужнымъ сказать, что первыя 3 свойства нефтей имѣютъ весьма важное значеніе для геологіи нефти. Въ связи съ фильтраціоннымъ феноменомъ Ангермана и Дея они даютъ возможность не только объяснить многіе вопросы о генезисѣ нефти вообще, но даже объясняютъ связь между нефтями различныхъ мѣсторожденій въ извѣстной области. Но объ этомъ въ другой разъ, такъ-какъ это выходитъ за предѣлы статьи.

Здѣсь я только хочу сказать, что участіе животныхъ организмовъ въ нефтеобразовательныхъ процессахъ не можетъ подлежать сомнѣнію: но это участіе отнюдь не исключительное: на ряду съ животными въ этихъ процессахъ свободно могли принимать участіе и растенія. Такимъ образомъ, я считаю теорію смѣшаннаго происхожденія нефтей наиболѣе вѣроятной; мы имѣемъ только основаніе предполагать, что роль животныхъ организмовъ въ процессахъ нефтеобразованія была преобладающей.



Работа продолжается надъ слѣдующими нефтями: двумя итальянскими (Veleija и Montechino), семью Ферганскими, шестью Румынскими, двумя галиційскими и надъ нефтями изъ Берекея и Святого Острова на Кавказѣ. Проф. Л. А. Чугаеву за его постоянный интересъ къ моей работѣ я считаю долгомъ выразить мою искреннюю благодарность.

Работа произведена въ химико-бактеріологическомъ институтѣ д-ра М. Б. Вермея въ Москвѣ.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института.

## 17. Сплавы хлористаго калия съ $K_2CrO_4$ , $K_2Cr_2O_7$ и $AgCl$ .

С. Ф. Жемчужнаго.

До настоящаго времени къ изученію сплавовъ солей примѣнялся исключительно методъ плавкости, вопросъ же о микроструктурѣ ихъ какъ то оставался въ сторонѣ.

Причиной этого слѣдуетъ считать съ одной стороны трудность полученія хорошихъ соляныхъ шлифовъ, съ другой стороны привычку изучать эти шлифы подъ микроскопомъ въ проходящемъ свѣтѣ, какъ это дѣлается при изслѣдованіи шлифовъ горныхъ породъ.

Нужно замѣтить, что изученіе шлифовъ солей въ проходящемъ свѣтѣ представляетъ большія трудности. Очень тонкіе элементы эвтектической структуры, какъ это видно на прилагаемыхъ микрофотографіяхъ (табл. XVII), имѣютъ размѣръ въ  $\frac{1}{200}$  —  $\frac{1}{400}$  миллиметра.

Для того, чтобъ ихъ обнаружить въ проходящемъ свѣтѣ, необходимо приготовить шлифъ того же порядка толщины, иначе эти элементы будутъ налегать другъ на друга.

Полученіе же такого шлифа для сплавовъ солей представляетъ значительныя затрудненія.

Дѣло значительно упрощается, если готовить шлифы для отраженнаго свѣта; тогда толщина его не имѣетъ значенія и тонкіе элементы структуры вырисовываются довольно ясно.

Въ статьѣ «Порфириовидное строеніе и эвтектика» нами сов-

мѣство съ Ф. Ю. Левинсономъ-Лессингомъ <sup>1)</sup> было обращено вниманіе на микроструктуру соляныхъ сплавовъ и было показано, что строеніе ихъ мало чѣмъ отличается отъ строенія металлическихъ сплавовъ. Законы, управляющіе кристаллизаціей расплавленныхъ смѣсей, одинаково приложимы какъ къ металлическимъ сплавамъ, такъ и къ солямъ, а потому структура и тѣхъ и другихъ въ аналогичныхъ случаяхъ должна быть одинаковой.

Настоящая работа имѣетъ цѣлью примѣнить къ изслѣдованію соляныхъ сплавовъ изученіе ихъ микроструктуры наравнѣ съ изученіемъ діаграммы плавкости.

Исходными матеріалами служили чистые препараты солей отъ Кальбаума. Навѣски брались отъ 35—50 граммъ. Смѣси солей, предварительно прокаленныхъ, помѣщались въ фарфоровый тигель, который въ свою очередь находился внутри графитоваго тигля, причемъ пространство между ихъ стѣнками заполнялось мелкимъ пескомъ. Процессъ плавленія производился въ печи Флетчера; по окончаніи операции тигель покрывался раздвижной крышкой изъ огнеупорной глины и печь закрывалась. Въ расплавленную смѣсь опускались проволоки термопары и опредѣленіе температуръ плавленія производилось съ помощью регистрирующаго пирометра проф. Н. С. Курнакова <sup>2)</sup>. При каждой серіи опытовъ приборъ градуировался нанесеніемъ на свѣточувствительную бумагу соответствующихъ основныхъ линій, каковыми служили температуры плавленія Ag (962°), Sb (631°), Zn (419°), Pb (327°), Sn (232°).

#### 1. Сплавы $KCl + K_2CrO_4$ .

Средняя хромовокалиевая соль при нагреваніи мѣняетъ свой цвѣтъ изъ желтаго въ красный, причемъ сильно растрескивается. При кристаллизаціи изъ расплавленнаго состоянія  $K_2CrO_4$  выдѣляется въ красныхъ кристаллахъ, которые затѣмъ переходятъ въ нормальный желтый цвѣтъ.

Подобнаго рода явленіе наблюдалось давно и связывалось съ существованіемъ второй модификаціи, но температура превращенія не была найдена.

Опредѣленія съ помощью регистрирующаго пирометра показали,

<sup>1)</sup> С. Жемчужный и Ф. Левинсонъ-Лессингъ. Извѣстія Политехнич. Инст. 1906. 5. 207.

<sup>2)</sup> Изв. Политех. Инст. 1904. 1., Ж. Р. Х. О. 36. 84 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 184 (1904).

что этотъ переходъ во вторую модификацію совершается при температурѣ  $679^{\circ}$ , причемъ температура плавленія получилась въ  $984^{\circ}$ , что нѣсколько отличается отъ опредѣленія Ле Шателье <sup>1)</sup>, который даетъ  $975^{\circ}$ . Остановка въ кривой охлажденія, отвѣчающая переходу во вторую модификацію, довольно продолжительна и по времени почти вдвое меньше остановки, отвѣчающей кристаллизаціи изъ расплавленнаго состоянія.

ТАБЛИЦА 1.

Температуры плавленія сплавовъ  $KCl + K_2CrO_4$ .

Молекул. проценты.	Начало выдѣ- ленія кристал- ловъ.	Эвтектическая остановка.	Модификац.
KCl	$790^{\circ}$		
1,78% $K_2CrO_4$	781,5	$656^{\circ}$	
4,19%	770,5	656	
10,3 %	745	657	
16,35%	720	658	
22,52	694	658	
30,00	664	658	
38,50	682	658	
46,33	718	658	$676^{\circ}$
53,52	768	658	676
60,00	804	658	676
70,06	864	658	676
75,50	886	658	676
78,00	906	658	676
80,06	916	658	676
89,80	958	658	676
91,50	960	657	676
$K_2CrO_4$	984		679

<sup>1)</sup> Le Chatelier, Bullet. Soc. Chim. 1887. 47. 300.



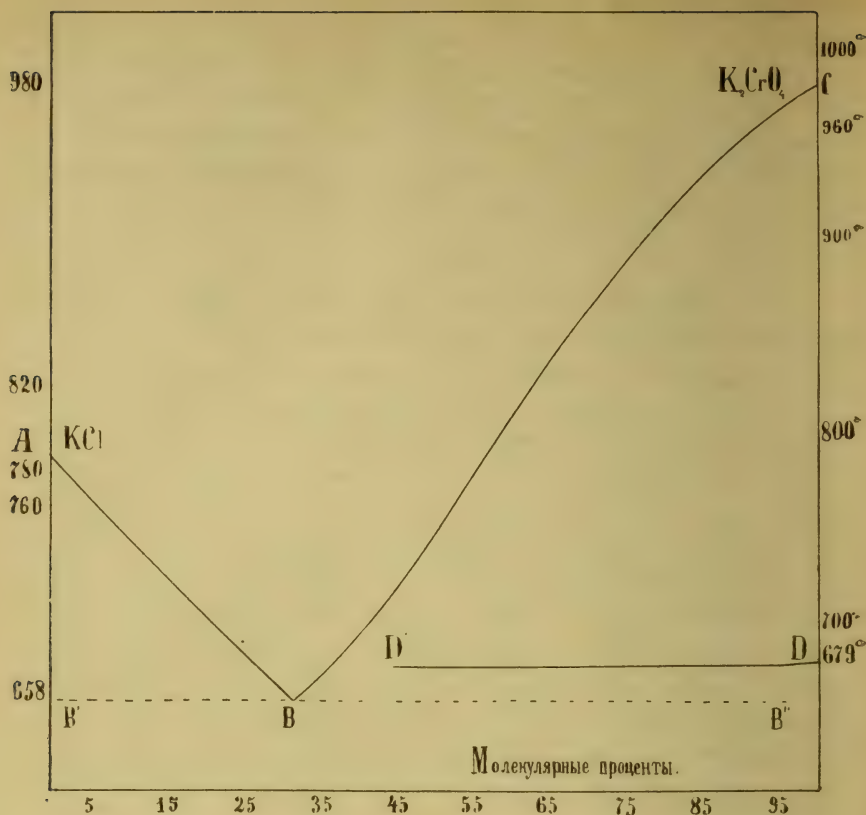


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы KCl + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Цифровые данные, относящиеся къ опредѣленію температуръ, плавленія, помѣщены въ таб. 1 и сведены на діаграммѣ плавкости рис. 1. Диаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересекающихся въ эвтектической точкѣ при 658°, отвѣчающей составу 31,5% мол. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (68,5% мол. KCl).

Кривыя охлажденія на вѣтви AB имѣютъ двѣ остановки: 1-ая при переменнѣй температурѣ въ зависимости отъ состава отвѣчаетъ кристаллизаціи хлористаго калия изъ расплавленной смѣси, 2-ая остановка эвтектическая при постоянной температурѣ 568°, характеризуется одновременной кристаллизаціей обоихъ компонентовъ сѣ системы.

Эвтектическая остановка появляется уже при содержаніи 1,78% мол. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и имѣетъ довольно замѣтную длину, изъ чего слѣ-

дуетъ заключить, что со стороны хлористаго калия не образуется, твердыхъ растворовъ съ  $K_2CrO_4$ , достигаетъ максимума въ точкѣ *B* при 31,5% мол.  $K_2CrO_4$  и далѣе начинаетъ убывать.

Вѣтвь *CB* характеризуется кристаллизацией хромовокалиевой соли, температура плавленія которой понижается по мѣрѣ увеличенія содержанія  $KCl$  въ расплавленной массѣ. Кривыя охлажденія имѣютъ три остановки: 1-ая отвѣчаетъ кристаллизацию  $K_2CrO_4$ , 2-ая при температурѣ  $676^\circ$  обусловливается переходомъ  $K_2CrO_4$  во вторую модификацію. Это превращеніе для чистаго  $K_2CrO_4$  происходитъ при  $679^\circ$ , для смѣсей же его съ  $KCl$  при  $676^\circ$  вслѣдствіе образованія твердыхъ растворовъ вебольшой концентраціи.

Ниже остановки, отвѣчающей переходу въ другую модификацію, въ кривыхъ охлажденія наблюдается 3-я остановка эвтектическая, отвѣчающая точкѣ *B* при температурѣ  $658^\circ$ . При 10,2% мол.  $KCl$  эвтектическая остановка имѣетъ незначительную длину.

Если согласно Тамману <sup>1)</sup> нанести на оси абсциссъ процентный составъ, а на ординатахъ длину эвтектическихъ остановокъ, то построеніе даетъ для 4% молек.  $KCl$  длину эвтектической остановки равную нулю. Это указываетъ на существованіе со стороны  $K_2CrO_4$  твердыхъ растворовъ съ предѣльной концентраціей около 4% мол.  $KCl$ . Въ связи съ существованіемъ твердыхъ растворовъ находится пониженіе температуры превращенія хромовокалиевой соли съ  $679^\circ$  до  $676^\circ$ .

Микроструктура сплавовъ находится въ полномъ согласіи съ данными діаграммы плавкости.

На вѣтвѣ *AB*, отвѣчающей кристаллизацией хлористаго калия, видны кристаллы  $KCl$  въ эвтектической смѣси, на вѣтви *BC* видѣются кристаллы  $K_2CrO_4$ , окруженные эвтектической массой. Шлифъ № 1 отвѣчаетъ вѣтви *AB*. Послѣ легкой обработки шлифа спиртомъ на фонѣ эвтектики появляются темные кристаллы  $KCl$ . Вѣрнѣе—это не кристаллы, а пустоты, образовавшіяся на мѣстѣ кристалловъ послѣ вытравленія ихъ спиртомъ. Хромовокалиевая соль спиртомъ не выщелачивается и потому на шлифѣ № 2 видны бѣлые кристаллы  $K_2CrO_4$  въ эвтектической массѣ. Шлифъ отвѣчаетъ вѣтви *CB* (табл. XVII).

## II. Сплавы $KCl + K_2Cr_2O_7$ .

Двуххромовокалиевая соль изъ расплавленного состоянія кристаллизуется въ кристаллахъ темнокраснаго цвѣта, которые при даль-

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. anorg. Chem. 45. 24.

нѣйшемъ охлажденіи нѣсколько свѣтлѣютъ, при-чемъ разсыпаются въ порошекъ съ значительнымъ увеличеніемъ объема.

На это явленіе впервые обратилъ вниманіе еще Митчерлихъ <sup>1)</sup>.

Такого рода измѣненія связывались съ существованіемъ второй модификаціи при температурѣ около 240°. При этой температурѣ

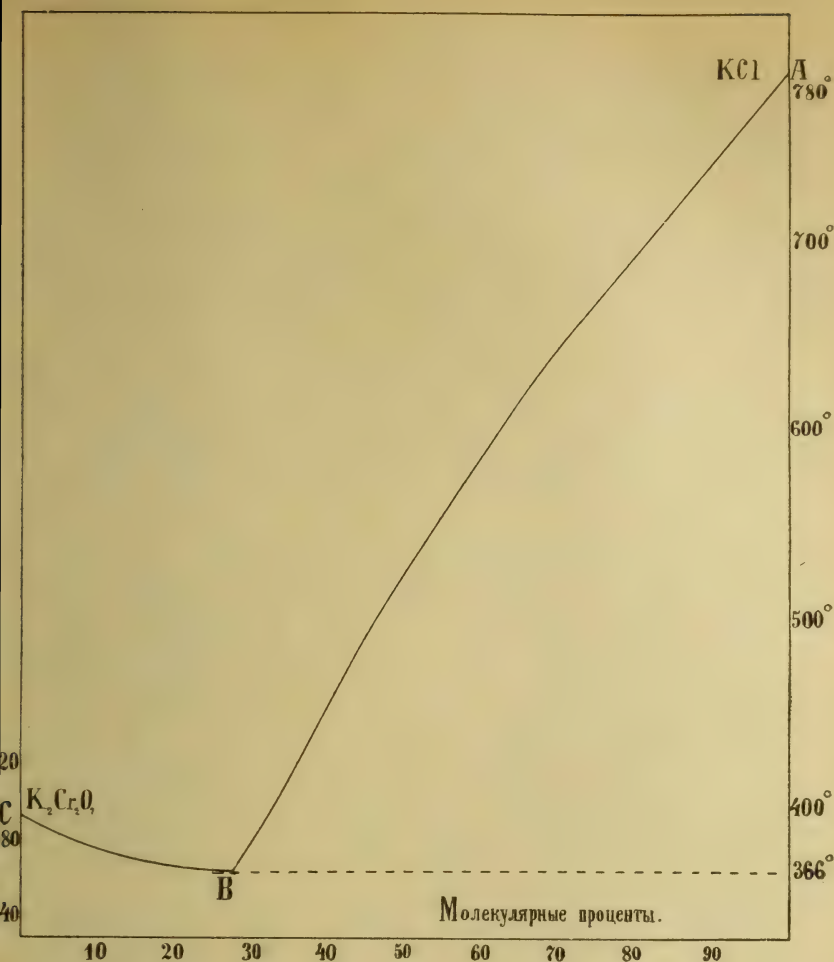
ТАБЛИЦА 2.

Температуры плавленія сплавовъ  $KCl + K_2Cr_2O_7$

Молекул. проценты.	Начало выдѣле- нія кристал- ловъ.	Эвтектическая остановка.	Модификація.
$K_2Cr_2O_7$	393°		236°
4,32 KCl	385		235
9,31	378		234
15,29	371		
20,00	370		
25,00	368		
30,00	381	366°	
30,95	383	366	
35,00	410	366	
41,55	458	366	
50,00	523	366	
60,00	582	366	
70,00	642	366	
78,70	685	366	
86,42	722	366	
93,47	757,5	365	
97,45	776,5	365	
KCl	790		

<sup>1)</sup> Pogg. An. 28. 120.



Рис. 2. Диаграмма плавкости системы  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

соль претерпѣваетъ столь значительное увеличеніе объема, что пробирка, въ которой она была расплавлена, растрескивается.

Попытки опредѣлить съ помощью термометра выдѣленіе тепла при этомъ процессѣ не привели ни къ какимъ положительнымъ результатамъ, никакихъ остановокъ въ ходѣ измѣненій температуры не наблюдалось. По этой причинѣ превращеніе, испытываемое двукромкаліевою солью при переходѣ во вторую модификацію, относилось къ разряду такихъ, которыя совершаются безъ замѣтнаго

измѣненія энергіи, несмотря на значительное увеличеніе объема <sup>1)</sup>).

Изученіе кривой охлажденія расплавленной  $K_2Cr_2O_7$  съ помощью регистрирующаго прибора показало ошибочность такого заключенія. Кривая охлажденія двуххромокалиевой соли имѣетъ довольно ясно выраженную остановку ниже температуры плавленія  $236^\circ$ .

Если измѣрить на діаграммѣ длины остановокъ отвѣчающихъ плавленію и переходу во вторую модификацію, то отношеніе между ними равно 20—25, и стало быть таково приблизительно должно быть отношеніе между количествами выделяющагося тепла при этихъ процессахъ.

Для того, чтобы обнаружить термически этотъ переходъ во вторую модификацію, нужно въ расплавленную соль опустить термопару безъ оболочки, въ противномъ случаѣ остановка имѣетъ видъ растянутой волны; кромѣ того скорость охлажденія не должна быть слишкомъ мала.

Діаграмма плавкости состоитъ изъ двухъ вѣтвей  $AB$  и  $BC$ , пересекающихся въ эвтектической точкѣ  $B$  при  $366^\circ$  и при содержаніи въ сплавѣ 27,5% мол.  $KCl$  (72,5% м.  $K_2Cr_2O_7$ ). На вѣтви  $AB$ , отвѣчающей кристаллизаціи хлористаго калия, въ кривыхъ охлажденія замѣтны двѣ остановки: 1-я отвѣчаетъ выпаденію кристалловъ  $KCl$ , 2-я эвтектическая при  $366^\circ$ .

На вѣтви  $CB$  кривыя охлажденія имѣютъ одну только остановку, что указываетъ на существованіе твердыхъ растворовъ хлористаго калия въ двуххромокалиевой соли. Предѣльная концентрація этихъ растворовъ лежитъ около 25% молек.  $KCl$  и почти подходятъ къ эвтектической точкѣ (27,5%  $KCl$ ).

Кривая охлажденія чистой двуххромокалиевой соли имѣетъ двѣ остановки: 1-ая отвѣчаетъ кристаллизаціи соли изъ расплавленнаго состоянія при  $395^\circ$ , 2-ая при  $236^\circ$  переходу во вторую модификацію.

Въ шлифахъ, лежащихъ на вѣтви  $CB$  (со стороны  $K_2Cr_2O_7$ ), видна однородная структура твердаго раствора.

Въ шлифахъ-же, лежащихъ по вѣтви  $AB$ , отвѣчающей кристаллизаціи хлористаго калия, видны дендриты  $KCl$  на фонѣ эвтектики, не имѣющей впрочемъ характернаго эвтектическаго строенія вслѣдствіе того, что имѣются твердые растворы, предѣльная концентрація которыхъ равна 25% мол.  $KCl$ , тогда какъ эвтектика имѣетъ составъ 27,5% мол.  $KCl$ .

<sup>1)</sup> Tammann. Kristallisieren und Schmelzen, 1903. 40.

III. Сплавы  $KCl + AgCl$ .

Диаграмма плавкости этой системы состоитъ изъ двухъ вѣтвей  $AB$  и  $BC$  пересекающихся въ эвтектической точкѣ  $B$  при температурѣ  $306^{\circ}$ , отвѣчающей составу 30% мол.  $KCl + 70\%$  мол.  $AgCl$ .

Цифровыя данныя, на основаніи которыхъ построена діаграмма (рис. 3) приведены въ таблицѣ 3 (стр. 1144). Температуры плавленія хлористаго серебра получилась равной  $451^{\circ}$ , что совпадаетъ съ опредѣленіями Карнелли <sup>1)</sup>.

Кривыя охлажденія сплавовъ, лежащихъ на вѣтви  $AB$ , имѣютъ по двѣ остановки: 1-ая отвѣчаетъ кристаллизаціи хлористаго серебра изъ сплавовъ различной концентраціи и 2-ая эвтектическая остановка при постоянной температурѣ  $306^{\circ}$ , характеризующаяся одновременной кристаллизаціей обихъ компонентовъ системы.

Вѣтвь  $CB$  характеризуется кристаллизаціей хлористаго калия изъ расплавленныхъ массъ. Кривыя охлажденія сплавовъ, лежащихъ на этой вѣтви, имѣютъ по двѣ остановки: 1-ая отвѣчаетъ выдѣленію хлористаго калия, 2-ая эвтектическая при  $306^{\circ}$ .

Если согласно Тамману <sup>2)</sup> на оси абсцисъ нанести процентный составъ, а на ординатахъ отложить длины (продолжительность) эвтектическихъ остановокъ для сплавовъ различнаго состава, то максимумъ продолжительности будетъ отвѣчать точкѣ  $B$  (30% мол.  $KCl$ ), по обѣ стороны отъ максимума продолжительность эвтектической остановки убываетъ и становится равной нулю почти у ординатъ, отвѣчающихъ чистымъ  $KCl$  и  $AgCl$ .

Это обстоятельство указываетъ, что твердыхъ растворовъ въ разсматриваемой нами системѣ не образуется, или если они имѣются, то весьма незначительныхъ концентрацій.

Микроструктура сплавовъ согласуется съ данными діаграммы плавкости. Въ шлифахъ, отвѣчающихъ вѣтви  $AB$ , наблюдаются кристаллическіе дендриты хлористаго серебра въ эвтектической смѣси; при затвердѣваніи же сплавовъ, лежащихъ по вѣтви  $BC$ , кристаллизуется въ эвтектической массѣ хлористый калий, что сказывается появленіемъ черныхъ дендритовъ хлористаго калия.

<sup>1)</sup> Carnelley 1878 J. Chem. Soc. 33. 273.

<sup>2)</sup> Tammann. Zeitschr. f. anorg. Chem. 45. 24.



Таблица 3.

Температуры плавления сплавов  $KCl + AgCl$ .

Молекулярные проценты.	Начало выдѣленія кристалловъ.	Эвтектическая остановка.
AgCl	451°	
2,57% KCl	439	306
6,68	426	306
11,33	405	306
15,94	384	306
21,75	353	306
25,70	329	306
26,2	330	306
32,3	319	306
38,3	383	306
43,86	444	306
45,00	457	306
47,51	474	306
50,12	494	306
52,49	512	306
54,88	535	306
60,00	562	306
64,73	596	306
72,61	638	306
77,81	667	306
83,30	700	306
88,97	730	306
94,52	760,5	305
KCl	790	

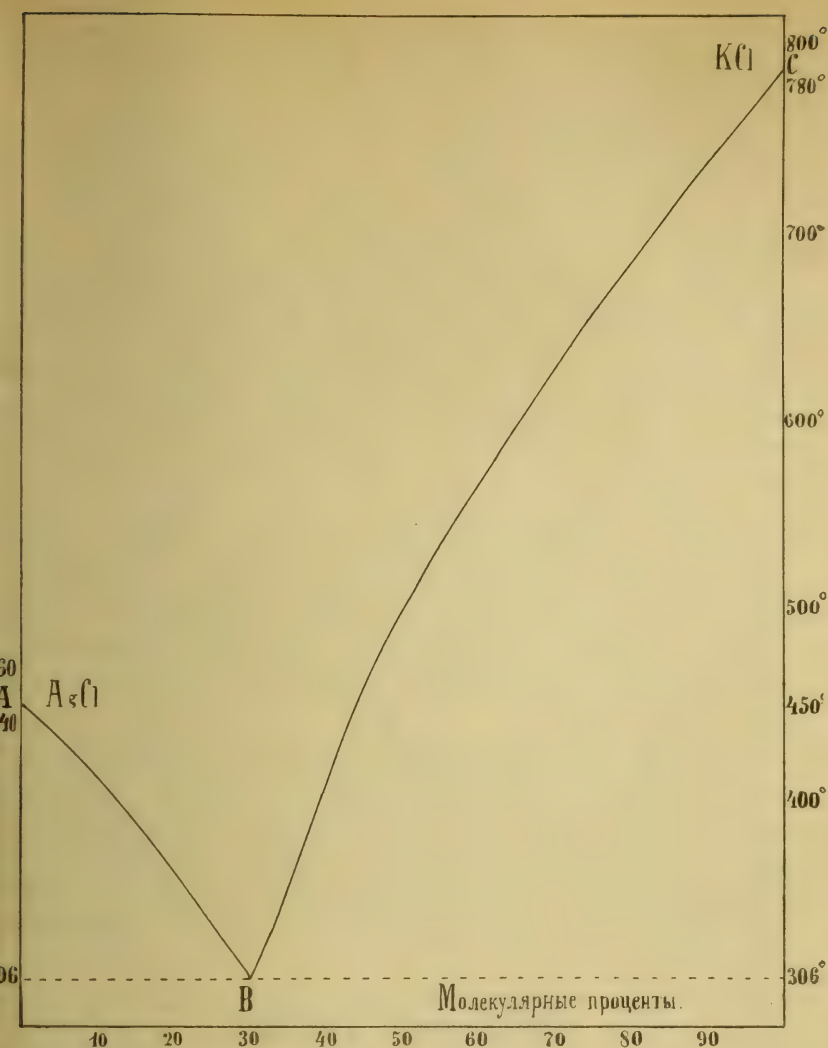


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы KCl + AgCl.

Шлифъ № 4 (табл. XVII) отвѣчаетъ сплаву, содержащему 35% мол. KCl (65% AgCl). Послѣ обработки спиртомъ на фонѣ хорошо образованной эвтектики видны дендриты хлористаго калия.

Изъ химической лабораторіи Спб. Политехническаго Института

## 18. 0 сплавахъ свинца съ талліемъ и индіемъ.

Н. С. Курнакова и Н. А. Пушкина.

Въ своихъ сплавахъ съ различными металлами таллій обнаруживаетъ двойственный характеръ. По отношенію къ щелочнымъ элементамъ—K, Na онъ является аналогомъ Hg, Cd, Pb и др. тяжелыхъ металловъ, давая очень устойчивыя опредѣленные соединенія или таллиды, напр. KTI, NaTI, которые во многомъ напоминаютъ соответствующіе щелочные меркуриды, кадмиды и плумбиды <sup>1)</sup>.

Съ другой стороны, съ тяжелыми металлами (Hg, Cd, In, Pb, Bi) таллій обнаруживаетъ сильно развитую способность давать твердые растворы. Въ этомъ ряду большое вниманіе привлекаютъ сплавы таллія со свинцомъ, ртутью и висмутомъ. Выстѣ съ образованіемъ твердыхъ растворовъ здѣсь проявляются также электроположительныя свойства таллія, отличающія его отъ типическихъ тяжелыхъ металловъ.

Особенный интересъ возбуждаютъ сплавы таллія со свинцомъ; въ нихъ приходится встрѣчаться впервые съ такими отношеніями, которыя до сихъ поръ еще не наблюдались при взаимодействіи другихъ металловъ. Для выясненія особенностей, свойственныхъ названной системѣ, нами были также изслѣдованы сплавы со свинцомъ ближайшаго аналога таллія въ III группѣ періодической системы—индія.

### I. Таллій и свинецъ.

Диаграмма плавкости. Гейкокъ и Невилль <sup>2)</sup> показали, что прибавленіе до 2,58 атомовъ свинца къ 100 атомамъ таллія повышаетъ температуру плавленія послѣдняго съ 301,18° до 306,48°. Съ другой стороны, по наблюденіямъ тѣхъ же авторовъ, температура плавленія свинца не измѣняется отъ сплавленія даже съ зна-

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Пушкинъ. Ж. Р. Х. О. 33, 365 (1901); Zeitschr. anorg. Chemie 30, 86 (1902).

<sup>2)</sup> Heycock a. Neville. Journ. Chem. Soc. 1892, 910; 894 35.



ительными количествами таллія. При анализѣ жидкой и затвердѣвшей части сплава было найдено, что твердая и жидкая фазы не отличаются по составу другъ отъ друга.

На основаніи этихъ данныхъ можно заключить, что оба металла взаимно образуютъ твердые растворы. Розеboomъ <sup>1)</sup> высказалъ предположеніе, что система  $Tl-Pb$  вѣроятно относится къ типу непрерывныхъ изоморфныхъ смѣсей, обладающихъ максимумомъ температуры плавленія (II-ой типъ его классификаціи мѣшанныхъ кристалловъ).

Фактический матеріалъ, полученный нами, показываетъ, что это предположеніе довольно близко соотвѣтствуетъ истинѣ.

Первые наши наблюденія надъ діаграммой плавкости талліево-свинцовыхъ смѣсей <sup>2)</sup> были произведены посредствомъ высокотемпературнаго ртутнаго термометра съ угольной кислотой — по способу, выработанному нами раньше для другихъ сплавовъ таллія.

Отвѣшенные количества металловъ сплавлялись подъ слоемъ парафина въ желѣзныхъ тигляхъ. Повторныя взвѣшиванія коромыселъ послѣ окончанія серіи опытовъ указывали, что потери металловъ отъ окисленія ничтожны. Но работа со смѣсями, имѣющими температуры плавленія выше  $370^{\circ}$ , не лишена затрудненій. При этихъ температурахъ значительная часть парафина переходитъ въ кипѣніе и можетъ образовать съ воздухомъ легко воспламеняющіяся смѣси. Поправки на охлажденіе температуры были произведены эмпирически, опредѣляя разность между истинной и наблюдаемой температурами плавленія чистыхъ металловъ ( $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Bi$ ) при возможно одинаковыхъ условіяхъ наблюденія: въ одномъ томъ же тиглѣ, при одинаковомъ погруженіи термометрическаго резервуара, по возможности равныхъ количествахъ металловъ и плавовъ и т. д.

Впослѣдствіи, для той же двойной системы были изслѣдованы полныя кривыя охлажденія, пользуясь записями регистрирующаго прибора <sup>3)</sup>. При этомъ явилась возможность болѣе точно опредѣлить границы интерваловъ кристаллизаціи и судить о составѣ выходящихся твердыхъ фазъ.

При автоматическихъ записяхъ чувствительность гальванометра,

<sup>1)</sup> Roozeboom. Zeit. phys. Chem. 30, 396 (1899).

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 32, 830 (1900).

<sup>3)</sup> Н. С. Курнаковъ: Новая форма регистрирующаго пирометра Ж. Р. Х. О. 33, 578 (1904); Zeit. anorg. Chem. 42, 184 (1904).

соединеннаго съ термо-элементомъ, была измѣняема такимъ образомъ, что 1 мм. передвиженія свѣтового сигнала на бромосеребряной бумагѣ для различныхъ серій опытовъ равнялся  $1,0^{\circ}$ — $1,3^{\circ}$ . При такихъ условіяхъ 200-миллиметровая шкала прибора могла отвѣчать температурному интервалу не болѣе  $220^{\circ}$ — $260^{\circ}$ .

Чтобы не уменьшать чувствительности гальванометра включеніемъ большихъ величинъ добавочнаго сопротивленія, наблюденія были произведены по компенсаціонному способу. Въ цѣпи термо-элемента вводилась обратная электродвижущая сила такой величины, чтобы при желаемой начальной температурѣ термопары отклоненіе гальванометра приводилось къ нулю или близлежащему къ нему дѣленію шкалы. Источникомъ электродвижущей силы служили параллельно соединенные аккумуляторы и введенная разность потенциаловъ сохранялась постоянной въ теченіе всего опыта.

Въ большинствѣ случаевъ продолжительность одного оборота барабана съ свѣточувствительной бумагой равнялась 30 минутамъ, но въ нѣкоторыхъ наблюденіяхъ она доходила до 1 часа.

Для градуированія прибора служили температуры плавленія чистыхъ металловъ: олова— $232^{\circ}$ , свинца— $337,7^{\circ}$  и цинка— $419^{\circ}$ . Соответствующія имъ кривыя охлажденія наносились на фотограммы при тѣхъ-же условіяхъ, какъ и для изслѣдуемыхъ сплавовъ.

Для правильныхъ и отчетливыхъ записей весьма важенъ выборъ надлежащей скорости охлажденія. Путемъ предварительныхъ опытовъ было найдено, что можно достигнуть достаточнаго соответствія въ приходѣ и расходѣ теплоты охлаждающихся веществъ, если скорость охлажденія жидкихъ металловъ  $\frac{dt}{dx}$  ( $t$ —температура,  $x$ —время) въ 1 секунду не болѣе  $0,2^{\circ}$ — $0,25^{\circ}$  въ области температуръ кристаллизаціи таллія и свинца ( $300^{\circ}$ — $330^{\circ}$ ). Для достиженія такихъ условій охлажденія желѣзный тигель съ изслѣдуемыми веществами помѣщался въ графитовый тигель подходящихъ размѣровъ и промежутокъ между ними (2—5 мм.) заполнялся прокаленнымъ кварцевымъ пескомъ.

Полученныя описанными путями среднія данныя помѣщены въ таблицѣ 1. Первый столбецъ ея заключаетъ №№ изслѣдованныхъ сплавовъ, второй и третій—атомные проценты таллія и свинца, четвертый, пятый и шестой—температуры: начала выдѣленія кристалловъ, переходной точки и превращеній сплавовъ въ твердомъ состояніи.

Откладывая атомныя процентныя отношенія на оси абсциссъ и соответствующія температуры затвердѣванія на оси ординатъ, мы получаемъ діаграмму, изображенную на рис. 1 (стр. 1152).

Кривая плавкости  $ABCD$  состоитъ изъ двухъ вѣтвей  $AB$  и  $BCMD$ , которыя поднимаются вверхъ отъ температуръ плавленія таллія ( $A$ ) и свинца ( $D$ ) и пересѣкаются въ переходной точкѣ  $B$ , находящейся при  $310,4^\circ$  и  $5,50\%$  ат. Pb.

Для болѣе наглядной характеристики выдѣляющихся твердыхъ фазъ на рис. 2 (стр. 1153) приведены нѣсколько типическихъ кривыхъ охлажденія, записанныхъ регистрирующимъ приборомъ для различныхъ сплавовъ (см. №№ 1, 2, 11, 13, 22, 30 и 40 таб. 1).

Разсмотримъ послѣдовательно оба участка  $AB$  и  $BCMD$  діаграммы (рис. 1).

Возрастающая вѣтвь  $AB$  ( $0-5,5\%$  ат. Pb) отвѣчаетъ выдѣленію смѣшанныхъ кристалловъ таллія со свинцомъ, которое мы назовемъ  $\alpha$ -твердыми растворами. Чистый таллій даетъ кривыя охлажденія, отличающіяся своею правильностью и близко подходящія къ требуемой теоріей формъ для химически однородныхъ веществъ. Одна изъ такихъ кривыхъ представлена на рис. 2 (№ 1); она характеризуется присутствіемъ ясно выраженной второй остановки при  $227^\circ$ , обусловливаемой полиморфнымъ превращеніемъ твердаго таллія въ переходной точкѣ  $O$  (рис. 1). На существованіе послѣдней было недавно указано Левинымъ <sup>1)</sup>.

Сплавы съ содержаніемъ  $0-5,5\%$  ат. Pb застываютъ непрерывно въ небольшомъ температурномъ интервалѣ. Примѣромъ можетъ служить кривая охлажденія № 2 (рис. 2), записанная для сплава съ  $1,06\%$  ат. Pb. При  $5,0\%$  ат. Pb, названный интервалъ не превышаетъ  $2^\circ$ . Такое отношеніе указываетъ на незначительную разность въ концентраціяхъ жидкой и кристаллической фазъ и близость соответствующихъ линій  $AB$  и  $AE$ . Предѣльное содержаніе свинца въ  $\alpha$ -твердомъ растворѣ, при температурѣ переходной точки  $B$ , составляетъ около  $6,5\%$  ат. (точка  $E$ ). Относительно измѣненія этой концентраціи съ пониженіемъ температуры указаний не имѣется; поэтому линія  $Ee$  намѣчена лишь приблизительно.

Образованіе смѣшанныхъ  $\alpha$ -кристалловъ сильно понижаетъ точку  $O$  полиморфнаго превращенія таллія, но вмѣстѣ съ тѣмъ интенсивность наблюдаемыхъ остановокъ уменьшается; при  $4,08$

<sup>1)</sup> Levín. Zeit. anorg. Chem. 45, 37 (1905).



Т а б л и ц а 1.

Сплавы таллія съ свинцомъ.

№№	Атомные %		Температуры.			Примѣчанія.
	Tl.	Pb.	Начало вы- дѣленія кри- сталловъ.	Переходная точка.	Превращенія въ твердомъ видѣ.	
1	100,00	0,00	301,0	—	227,0	*)
2	98,94	1,06	303,6	—	213,2	*)
3	97,97	2,03	306,5	—	194,0	
4	96,59	3,41	308,0	—	нѣтъ.	
5	95,92	4,08	308,7	—	»	
6	95,73	4,27	309,6	—	»	
7	94,50	5,50	310,4	—	»	Переходная точка В.
8	95,02	5,98	313,1	310,4	—	
9	92,43	7,57	321,0	—	—	
10	91,00	8,90	328,0	—	—	
11	89,75	10,25	335,2	310,0	—	*)
12	86,65	13,35	347,8	—	—	
13	80,24	19,76	364,6	—	—	*)
14	76,48	23,52	371,7	309,8	—	
15	74,04	25,96	374,8	нѣтъ.	—	
16	70,97	29,03	377,3	»	—	
17	69,79	30,21	378,5	»	—	
18	66,65	33,35	379,8	»	—	
19	65,36	34,64	379,8	»	—	
20	63,48	36,52	380,2	—	—	
21	62,49	37,51	380,3	—	—	*) Дисектичная точка С.
22	59,87	40,13	379,5	—	—	

№№	Атомные %.		Температуры.			Примѣчанія.
	Tl.	Pb.	Начало вы- дѣленія кри- сталловъ.	Переходная точка.	Превращенія въ твердомъ состояніи.	
23	58,39	41,61	379,1	—	—	
24	56,93	43,07	377,5	—	—	
25	53,99	46,01	376,3	—	—	
26	50,11	49,89	373,5	—	—	
27	49,59	54,51	369,5	—	—	
28	41,08	58,92	364,3	—	—	
29	37,02	62,98	360,8	—	—	
30	34,63	65,37	357,5	—	—	*)
31	28,83	71,16	352,4	—	—	
32	24,99	75,01	348,7	—	—	
33	22,28	77,72	346,5	—	—	
34	20,16	79,84	344,4	—	—	
35	16,72	83,28	341,4	—	—	
36	13,67	86,33	339,3	—	—	
37	12,42	87,58	338,4	—	—	
38	10,79	89,21	336,1	—	—	
39	9,00	91,00	335,4	—	—	
40	6,65	93,35	333,7	—	—	*)
41	5,07	94,93	331,9	—	—	
42	3,24	96,76	331,3	—	—	
43	1,90	98,10	326,6	—	—	
44	0,94	99,06	328,5	—	—	
45	0,00	100,00	327,7	—	—	

Примѣчаніе. Для №№ сплавовъ, обозначенныхъ \*), на рис. 2 изображены соответствующія кривыя охлажденія.

## Сплавы талія съ свинцомъ.

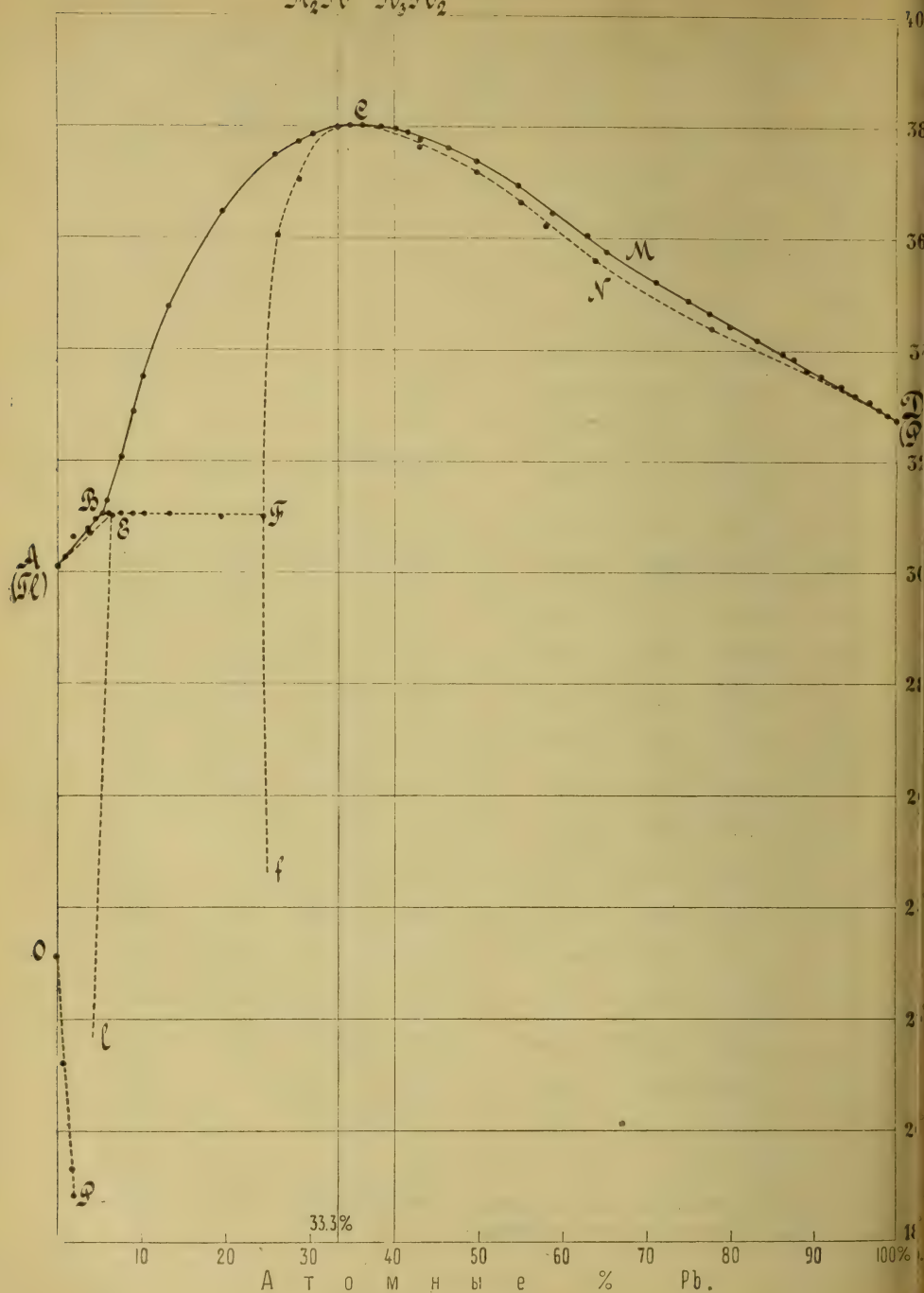
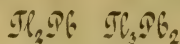


Рис. 1.



Кривая охлажденія сплавовъ таллія съ свинцомъ.

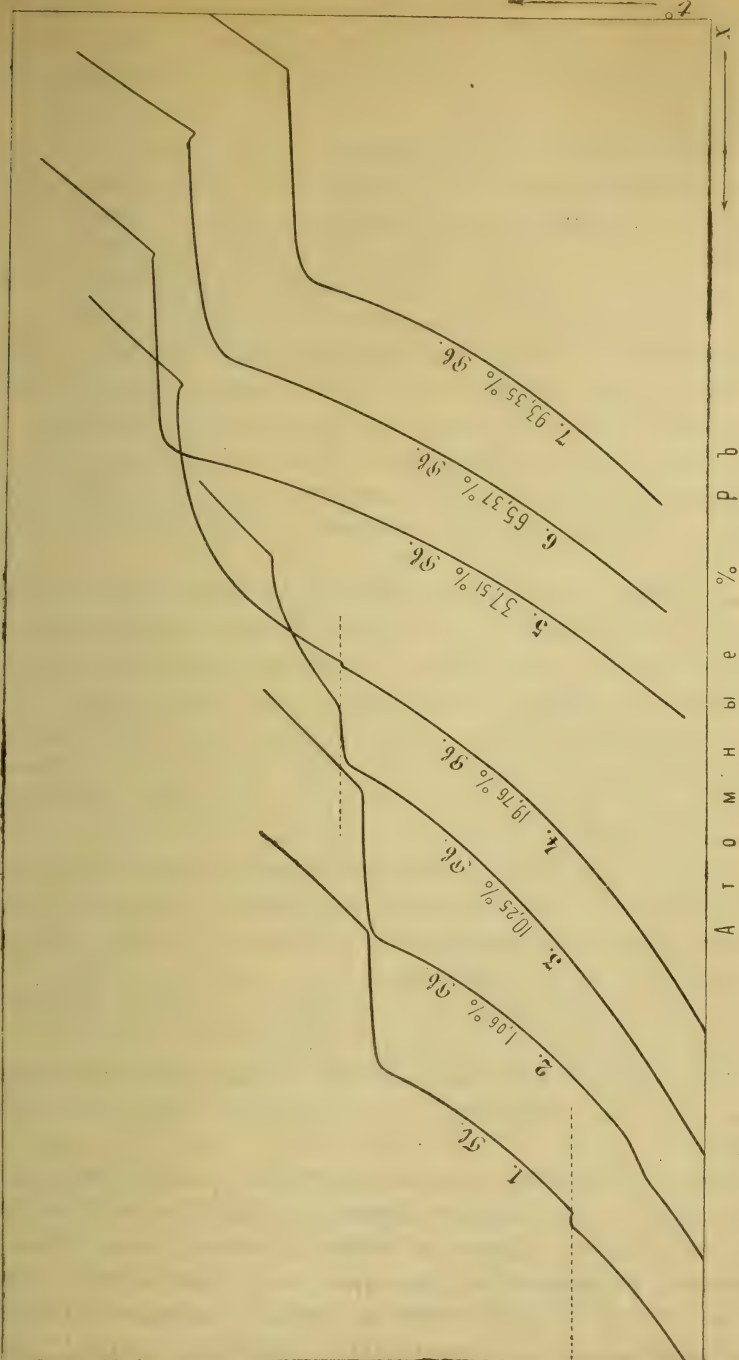


Рис. 2.

ат. Pb послѣднія становятся уже не замѣтными. Линія *OP* (рис. 1) представляетъ нижнюю границу существованія  $\alpha$ -твердыхъ растворовъ, распадающихся здѣсь съ выдѣленіемъ модификаціи таллія, устойчивой ниже  $227^{\circ}$ .

Вторая вѣтвь *BCMD* діаграммы замѣчательна своимъ температурнымъ максимумомъ *C*. Начиная отъ переходной точки *B*, температура плавленія постепенно возрастаетъ до  $380,3^{\circ}$ , при содержаніи 35,7—37,5% ат. Pb. При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія свинца наблюдается непрерывное пониженіе кривой плавкости до температуры плавленія чистаго свинца  $= 327,7^{\circ}$  (*D*).

Максимумъ *C* отличается отъ аналогичныхъ точекъ въ другихъ металлических сплавахъ тѣмъ, что отвѣчающая ему атомная концентрація  $Pb:Tl = 1:1,67 - 1,83$  не выражается простымъ кратнымъ отношеніемъ. Наблюденныя неоднократно для различныхъ препаратовъ таллія и свинца величины находятся между ближайшими простыми кратными отношеніями  $Pb:Tl = 1:2$  (33,33% ат. Pb) и  $2:3$  (40,0% ат. Pb).

Измѣненіе температуры около дистектической точки *C* является весьма постепеннымъ, отчего кривая плавкости имѣетъ здѣсь очень пологую форму. Такое явленіе несомнѣнно находится въ связи съ образованіемъ твердыхъ растворовъ по обѣ стороны точки *C*. Кривыя охлажденія въ этой области имѣютъ видъ, характеризующій застываніе однородныхъ веществъ. Онѣ обладаютъ минимальнымъ интерваломъ кристаллизаціи, который можетъ быть полученъ при данныхъ условіяхъ опыта (см. № 5, рис. 2).

Аналогичная форма кривыхъ свойственна также и для другихъ точекъ участка *CMD*. Различіе заключается лишь въ величинѣ кристаллизаціоннаго интервала; послѣдній, по мѣрѣ возрастанія содержанія свинца, увеличивается и достигаетъ до  $2,5^{\circ}$  при 60—70% ат. Pb. Затѣмъ его величина постепенно уменьшается по мѣрѣ приближенія состава къ 100% Pb (*D*).

Типическими примѣрами могутъ служить представленныя на рис. 2 кривыя охлажденія № 6 (65,37% ат. Pb) и № 7 (93,35% ат. Pb).

Иныя отношенія мы наблюдаемъ для сплавовъ, находящихся по другую сторону, сторону максимума *C*, на участкѣ *CB*. Вмѣстѣ съ уменьшеніемъ содержанія свинца интервалъ затвердѣванія постепенно увеличивается, достигая своего наибольшаго значенія около 25% ат. Pb; при этомъ на кривыхъ охлажденія появляется вторая остановка, при температурѣ переходной точки *B* ( $3104^{\circ}$ ).

Продолжительность этой остановки возрастаетъ по мѣрѣ приближенія къ точкѣ  $E$  (6,5% ат. Pb). Кривыя №№ 3 и 4 (рис. 2) являются характерными для концентрацій между 6,5—24,7% ат. Pb и замѣчательны правильностью своей формы.

Какъ извѣстно, на діаграммахъ охлажденія интервалъ кристаллизаціи изображается посредствомъ кривой, обращенной вогнутостью къ оси временъ, между тѣмъ какъ процессъ охлажденія окончательно затвердѣвшаго тѣла представляется въ видѣ выпуклой линіи. При отсутствіи явленій переохлажденія пунктъ перегиба, отвѣчающій измѣненію характера кривизны (гдѣ  $t$ —температура,  $x$ —время) долженъ опредѣлять конечную температуру затвердѣванія, ниже которой уже не существуетъ жидкаго вещества. Для двойныхъ системъ, обладающихъ переходной или эвтектической точкой, измѣненіе характера кривизны должно совпадать съ температурой названныхъ точекъ; если же послѣднія отсутствуют на кривой охлажденія, то пунктъ перегиба обозначаетъ нижнюю границу застыванія твердаго раствора.

Такой случай, свойственный малымъ интерваламъ кристаллизаціи, мы и наблюдаемъ для сплавовъ таллія на участкѣ  $BC$  <sup>1)</sup>. Какъ показываютъ кривыя охлажденія №№ 2 и 3 (рис. 2) измѣненіе выпуклости на вогнутость происходитъ именно при температурѣ переходной точки  $B$ . Поэтому пункты перегиба кривыхъ охлажденія сплавовъ съ 24,7—37,5% ат. Pb, не имѣющихъ вторыхъ остановокъ при 310,4°, даютъ возможность найти нижніе предѣлы кристаллизаціи твердыхъ растворовъ и установить концентрацію послѣднихъ, выражаемую линіей  $FC$  (рис. 1).

Приведенныя данныя позволяютъ заключить, что вѣтвь  $BCMD$  отвѣчаетъ выдѣленію твердой фазы переменнаго состава, которую мы обозначимъ черезъ  $\beta$ ; ея концентрація указывается линіей  $DNCF$ . За отсутствіемъ фактическихъ данныхъ отрѣзковъ  $Ff$ , опредѣляющій составъ  $\beta$ -твердыхъ растворовъ ниже переходной точки  $B$ , проведенъ лишь приблизительно, но можно думать, что онъ мало уклоняется отъ вертикали.

Твердые растворы  $\beta$  кристаллизуются по формѣ свинца, въ октаэдрахъ правильной системы и способны измѣнять свою концентрацію въ очень широкихъ предѣлахъ, отъ 24,7 до 100% ат. Pb.

<sup>1)</sup> При болѣе значительныхъ интервалахъ кристаллизаціи, пунктъ перегиба на кривой охлажденія не совпадаетъ съ температурой переходной или эвтектической точки, а лежитъ выше ея.



Такимъ образомъ въ системѣ таллій—свинець, въ переходной точкѣ *B*, имѣется разрывъ сплошности между 6,5—24,7% ат. Pb, раздѣляющій два рода твердыхъ фазъ:

1)  $\alpha$ -твердые растворы (0—6,5% ат. Pb), выдѣляющіеся въ формѣ модификаціи таллія, устойчивой выше 227°;

2)  $\beta$ -твердые растворы (24,7—100% ат. Pb), кристаллизующіеся подобно свинцу въ правильной системѣ.

Структура сплавовъ таллія съ свинцомъ. Металлическому таллію свойственны по крайней мѣрѣ два полиморфныхъ видоизмѣненія.

Модификація, устойчивая при обыкновенной температурѣ и ниже 227°, кристаллизуется очень легко. При выдѣленіи таллія изъ растворовъ его солей электролизомъ или при осажденіи цинкомъ получаютъ прекрасныя древовидныя формы. Если помѣстить въ тонкій слой раствора сѣрноталліевой соли, зажатый между двумя стеклянными пластинками, одну или двѣ крупинки металлическаго цинка, то посредствомъ микроскопа можно съ удобствомъ наблюдать кристаллизацію таллія. Мета лльвыдѣляется въ видѣ шести-лучевыхъ звѣздъ, отдѣльныя вѣтви которыхъ пересѣкаются другъ съ другомъ подъ угломъ 60°. Фотографія одной изъ такихъ формъ, снятая въ алюминіевой камерѣ Фюсса (Fuess), изображена на фиг. 1, табл. XVIII.

При медленномъ выдѣленіи отдѣльные лучи дендритовъ утолщаются и заканчиваются равносторонними гексагональными табличками стальнаго-сѣраго цвѣта (см. фиг. 2, таб. XVIII). Подобныя формы роста свойственны обыкновенно веществамъ съ гексагональной симметрией. Въ какой системѣ кристаллизуется разновидность таллія, устойчивая между 227°—301°, намъ до сихъ поръ не удалось установить съ точностью.

При попыткахъ кристаллизовать этотъ металлъ по способу Фр. Столба <sup>1)</sup> были получены тонкія, блестящія пластинки съ неясными очертаніями и безъ опредѣленныхъ направленій роста. Несомнѣнно только, что кристаллизація таллія отлична отъ таковой же свинца.

Послѣдній металлъ, какъ извѣстно, кристаллизуется въ правильной системѣ и пока для него не обнаружено другихъ полиморфныхъ разновидностей. Прямоугольныя формы роста, принадлежащія правильнымъ октаэдрамъ, можно обнаружить съ большою отчетливостью, пользуясь приѣмомъ Фр. Столба; мы получаемъ для

<sup>1)</sup> Stolba. Journ. prakt. Chem. 89, 122.

## Сплавы свинца съ талліемъ и индіемъ.



1. Тl.

Ув. 60.



2. Тl.

Ув. 60.



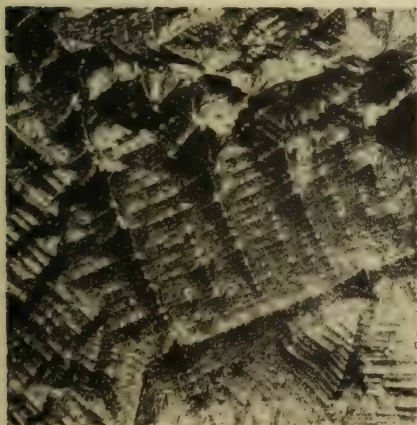
3. Pb.

Ув. 3.



4. Pb+66% Tl

Ув. 20.



5 Pb+13,6% Tl

Ув. 10.



6. Pb+40,4% In

Ув. 10.

Атомные проценты.

Къ статью Н.С. Курнакова и Н.А. Пушина.

LIBRARY  
OF THE

CONGRESS OF THE UNITED STATES



инца и его сплавовъ очень хорошіе препараты. Съ этою цѣлю жидкій металлъ наливаютъ въ картонную коробку, обложенную внутри асбестовою бумагою; когда нѣкоторое количество вещества затвердѣетъ, быстрымъ наклономъ коробки сливаютъ оставшуюся жидкую часть. На фиг. 3, табл. XVIII, представлены полученные такимъ путемъ октаэдрическіе дендриты чистаго свинца съ такими характерными направленіями роста, расположенными под угломъ въ  $90^\circ$ .

Тождественная форма кристаллизаціи принадлежитъ всему ряду твердыхъ растворовъ свинца съ талліемъ ( $24,7—100\%$  ат. Pb), отвѣтствующихъ вѣтви *BCMD* диаграммы. Фиг. 5, таб. XVIII изображаетъ октаэдрическіе кристаллы, выдѣлившіеся изъ сплава свинца съ  $13,6\%$  Tl. На рисункѣ представлена увеличенная въ 10 разъ поверхность препарата, приготовленнаго по указанному выше способу. Особенно рѣзко выраженная способность къ кристаллизаціи проявляется на сплавахъ, концентрація которыхъ близка къ температурному максимуму *C*. Поверхность такихъ слитковъ вообще состоитъ изъ отчетливо образованныхъ прямоугольных дендритовъ, какъ это видно на фиг. 4, табл. XVIII. Снимокъ сдѣланъ посредствомъ микропланара Цейсса съ фокуснымъ разстояніемъ въ 25 мм.

Совершенно тѣ-же прямоугольные дендриты обнаруживаются на поверхности застывшаго металла, при выдѣленіи свинца изъ его сплавовъ съ оловомъ.

Приготовленіе шлифовъ обыкновеннымъ путемъ для сплавовъ свинца и таллія представляется невозможнымъ, вслѣдствіе мягкости этихъ веществъ. Болѣе удачные препараты можно получить при застываніи жидкаго металла, на полированной стеклянной или металлической пластинкѣ. Этотъ пріемъ былъ примѣненъ Ивингомъ и Розенгайномъ <sup>1)</sup>; онъ даетъ, какъ показываютъ наши наблюденія, очень хорошіе результаты во многихъ случаяхъ. Но сплавы свинца съ талліемъ очень плотно пристають къ пластинкамъ, особенно къ металлическимъ; отдѣлить ихъ, не повредивъ мягкой поверхности препарата, довольно затруднительно. Чѣмъ больше таллія, тѣмъ плотнѣе пристаетъ сплавъ; по всей вѣроятности это обстоятельство находится въ связи съ способностью сплавовъ, богатыхъ талліемъ, легко окисляться при плавленіи на воздухѣ.

Во всякомъ случаѣ сплавы съ содержаніемъ  $25—100\%$  ат. Pb

<sup>1)</sup> Ewing et Rosenhain. Bull. de la Soc. d'Encouragement. 1900, 211.

при отливаниі на гладкія пластинки даютъ поверхности, которыя могутъ быть протравлены разведенной соляной или азотной кислотой и подвергнуты микроскопическому изученію.

Препараты съ содержаніемъ 25—100% ат. Рb обнаружили одинъ и тотъ же рисунокъ, свойственный однородно-застывающимъ веществамъ: полигональныя зерна, довольно трудно поддающіяся дѣйствию разведенной соляной кислоты и окрашивающіяся при этомъ довольно равномѣрно. На границахъ ихъ соприкосновенія не замѣтно промежуточнаго вещества, даже при большихъ увеличеніяхъ. Контуры отдѣльныхъ зеренъ образованы весьма отчетливо тонкими линиями.

Подобная структура наглядно свидѣлствуетъ о выдѣленіи непрерывнаго ряда твердыхъ растворовъ, соответствующихъ вѣтви *BCMD*. Сплавъ съ 15% Рb даетъ плохіе препараты; но тѣмъ не менѣе на участкахъ поверхности, которые удается отдѣлить отъ пластинокъ, видны послѣ протравленія слабой соляной кислотой свѣтлые прямоугольныя дендриты, рѣзко отличающіеся отъ промежуточнаго темнаго вещества. Названный сплавъ находится въ предѣлахъ разрыва *EF* (рис. 1) и поэтому долженъ состоять изъ механической смѣси  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердыхъ растворовъ. Первые являются въ видѣ свѣтлыхъ дендритовъ, между тѣмъ какъ болѣе богатые таліемъ и болѣе измѣняемые подъ вліяніемъ соляной кислоты  $\alpha$ -твердые растворы составляютъ второй структурный элементъ, окрашенный въ темный цвѣтъ.

Такимъ образомъ при изученіи кристаллизаціи и микроструктуры получаютъ результаты вполне согласныя съ данными термического метода.

Въ  $\beta$ -твердыхъ растворахъ можно предположить изоморфное смѣшеніе свинца съ неизвѣстной въ свободномъ состояніи модификаціей таллія, кристаллизующейся въ октаэдрахъ правильной системы. Ближайшій аналогъ таллія въ III группѣ періодической системы—индій—выдѣляется, по наблюденіямъ Закса <sup>1)</sup>, какъ разъ въ кристаллахъ такой формы. Поэтому для подтвержденія сдѣланнаго предположенія было небезинтересно изслѣдовать отношенія свинца къ индію.

Какъ показываютъ сообщаемыя ниже экспериментальныя данныя, послѣдній металлъ даетъ съ свинцомъ непрерывную смѣсь,

<sup>1)</sup> Sachs. Zeitschr. f. Krystallographie, 38, 495 (1903).

которая по своей кристаллической формѣ совершенно аналогична съ  $\beta$ -твердыми растворами таллія со свинцомъ.

## II. Индій и свинецъ.

Для опытовъ былъ примѣненъ препаратъ индія отъ Кальбаума, оказавшійся достаточно чистымъ; по нашимъ опредѣленіямъ онъ плавился при  $154,0^\circ$ , между тѣмъ какъ въ работѣ Тиля <sup>1)</sup> дается температура плавленія этого металла  $= 155,0^\circ$ .

Въ виду большой цѣнности исходнаго матеріала пришлось употреблять въ дѣло небольшія количества, не болѣе 2,5 гр. индія. Навѣски отдѣльныхъ металловъ сплавлялись подъ слоемъ параффиноваго масла въ небольшой стеклянной пробиркѣ около 8 мм. діаметромъ, которая помѣщалась въ желѣзную ванну, наполненную парафиномъ. Точное взвѣшиваніе корольковъ послѣ окончанія наблюденій показало самыя незначительныя измѣненія противъ первоначальнаго вѣса.

Измѣренія температуръ затвердѣванія были произведены частью посредствомъ ртутнаго термометра Аншютца, раздѣленнаго на  $1/10^\circ$ , частью регистрирующимъ приборомъ. Въ послѣднемъ случаѣ, въ цѣпь термоэлемента было введено добавочное сопротивление (800 омовъ), такъ что 1 мм. дѣлений шкалы зеркальнаго гальванометра (Сименса и Гальске) отвѣчалъ  $1,58^\circ$  при  $230^\circ$ — $330^\circ$ . Полученныя данныя помѣщены на табл. 2 и представлены графически на рис. 3 (стр. 1161).

Для всѣхъ концентрацій кривыя охлажденія имѣютъ форму, свойственную непрерывному ряду твердыхъ растворовъ; измѣненія температуръ начала выдѣленія кристаллизаціи, въ зависимости отъ концентраціи, выражаются линіей *ALB*, проходящей между точками плавленія свинца и индія. Какъ извѣстно, діаграммы плавления такого рода характерны для многихъ типическихъ паръ изоморфныхъ веществъ. Сюда относятся двойныя системы: серебро-золото, висмутъ-сурьма, *n*-дихлорбензолъ съ *n*-дибромбензоломъ и др. Розебомъ относитъ ихъ къ первому типу своей классификаціи смѣшанныхъ кристалловъ.

Вначалѣ прибавленіе свинца (0—10% ат.) очень мало повышаетъ температуру плавленія индія, но между 10—20% ат. Pb

<sup>1)</sup> Thiel. Berl. Ber. 37, 175 (1903). По прежнимъ изслѣдованіямъ температура плавленія индія принималась значительно выше ( $176^\circ$  по Кл. Вивклеру).



Таблица 2.

## Сплавы индія съ свинцомъ.

№№	Взято граммовъ.		Атомные проценты.		Температуры начала за- твердѣнія.
	In.	Pb.	In.	Pb.	
1	2,4741	—	100,00	00,0	154,0°
2	—	0,1606	96,46	3,54	154,0
3	—	0,3340	93,07	6,93	154,7
4	—	0,5177	89,31	10,69	156,5
5	—	0,7231	86,65	13,35	160,0
6	—	0,9720	82,21	17,79	165,6
7	—	1,4179	75,95	24,05	178,0
8	—	1,8175	69,37	30,63	191,6
9	2,4646	6,4875	40,82	59,18	254,1
10	—	9,8600	31,14	68,86	267,5
11	—	14,9400	23,03	76,97	289,1
12	0,7839	8,2400	14,75	85,25	307,5
13	0,1656	5,7640	0,00	100,00	327

кривая плавкости быстро поднимается вверхъ и сохраняетъ видъ прямой линіи на значительномъ протяженіи.

Пунктирная линія *ASB* нанесена по даннымъ измѣренія конечныхъ температуръ затвердѣванія; она изображаетъ измѣненія концентраціи твердыхъ растворовъ въ функціи температуры. Весьма вѣроятно, что эта кривая не отвѣчаетъ вполнѣ установившемуся равновѣсію между составами жидкихъ и твердыхъ фазъ и при работѣ съ меньшими скоростями охлажденія она можетъ ближе подойти къ линіи жидкихъ фазъ *ALB*.

Изоморфныя смѣси индія съ свинцомъ отличаются замѣчательной кристаллизационной способностью. Поверхность застывшихъ корольковъ сплошь покрыта прекрасно образованными прямоуголь-

ными дендритами, которые соотвѣтствуютъ формамъ роста октаэдра правильной системы. Одна изъ такихъ кристаллизаций представлена на фиг. 6, табл. XVIII.

Снимокъ сдѣланъ съ поверхности сплава съ 40,4% ат. In 25-миллиметровымъ микропланаромъ Цейсса. Очевидно, что мы

Индій и свинецъ.

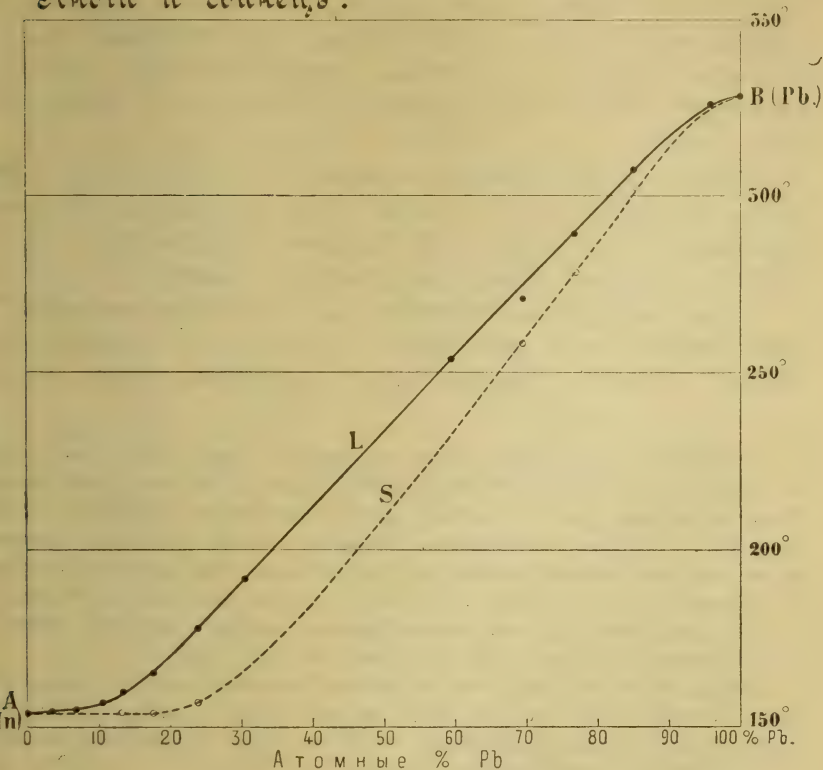


Рис. 3.

имѣемъ передъ собою тѣ же формы кристаллитовъ, которые свойственны  $\beta$ -твердымъ растворамъ таллія съ свинцомъ и представлены на фиг. 4 и 5, табл. XVIII.

Такимъ образомъ, можно считать установленнымъ, что оба аналогичные элемента—индій и таллій—способны давать съ свинцомъ изоморфныя смѣси, кристаллизующіяся въ правильныхъ октаэдрахъ. Индій обладаетъ устойчивою разностью правильной системы и образуетъ непрерывный рядъ смѣшеній, между тѣмъ какъ для свободнаго таллія подобная модификація неизвѣстна; поэтому изо-

морфныя смѣси не могутъ происходить во всѣхъ пропорціяхъ и обрываются на 75,3% ат. Тl <sup>1)</sup>. Такой рядъ былъ обозначенъ нами въ видѣ  $\beta$ -твердыхъ растворовъ.

Принимая во вниманіе классификацію смѣшанныхъ кристалловъ Розебома <sup>2)</sup>, сплавы таллія со свинцомъ слѣдуетъ отнести къ комбинированному типу, представляющему соединеніе 2-го и 4-го главныхъ типовъ, т. е. сочетанія изоморфной смѣси, имѣющей максимумъ (типъ 2), съ разрывомъ сплошности въ переходной точкѣ (типъ 4).

Двойныя системы принадлежащія къ типу 2, извѣстны пока въ очень ограниченномъ количествѣ. Сюда относятся смѣшанные кристаллы 1, 2, 4, 6- и 1, 2, 4, 5-трибромтолуоловъ Іегера <sup>3)</sup>, а также *d*- и *l*-карвоксимовъ, изслѣдованные Адриани <sup>4)</sup>.

Химическая природа описаннаго выше  $\beta$ -раствора заслуживаетъ болѣе внимательнаго разсмотрѣнія. Совокупность фактическихъ данныхъ и аналогіи указываютъ, что мы имѣемъ передъ собою

<sup>1)</sup> Пользуясь приведенными данными слѣдуетъ сдѣлать выводъ, что индій съ талліемъ долженъ образовывать изоморфныя смѣси съ разрывомъ сплошности. Наши изслѣдованія надъ плавкостью смѣсей названныхъ металловъ вполне согласуются съ этимъ заключеніемъ. Наблюденія были произведены посредствомъ регистрирующаго прибора при тѣхъ же условіяхъ, какъ было описано для сплавовъ индія со свинцомъ. Полученныя данныя приведены на таблицѣ 3.

Діаграмма плавкости этой двойной системы состоитъ изъ двухъ вѣтвей, пересекающихся въ переходной точкѣ при 180° (44,5% ат. Тl).

Нижняя вѣтвь обращена выпуклостью къ оси концентрацій и очень медленно поднимается вверхъ отъ т. пл. индія до 180,0° (44,5% ат. Тl); она соотвѣтствуетъ твердымъ растворамъ таллія въ индіи (правильной системы), составъ которыхъ измѣняется отъ 0 до 48,5% ат. Тl.

Верхняя вѣтвь діаграммы, принадлежащая сплавамъ съ 44,5—100% ат. Тl, имѣетъ вогнутость по отношенію къ оси концентрацій. Въ этой области выделяются твердые растворы индія въ талліи съ содержаніемъ 56—100% ат. Тl. Такое отношеніе показываетъ, что между 48,5—56% ат. Тl находится разрывъ сплошности между двумя названными рядами твердыхъ растворовъ. Присутствіе этого разрыва обнаруживается на кривыхъ охлажденія двумя остановками, опредѣляющими границы соотвѣствующихъ интерваловъ кристаллизаціи. Кривыя охлажденія сплавовъ съ содержаніемъ 0—44,5% ат. Тl и 56—100% ат. Тl не имѣютъ вторыхъ остановокъ; подобное свойство характерно для типичныхъ твердыхъ растворовъ.

<sup>2)</sup> Roseboom. Zeit. phys. Chem. 30, 463 (1899).

<sup>3)</sup> Jaeger. Zeit. Krystallographie 39, 170 (1904).

<sup>4)</sup> Adriani, Zeit. phys. Chem. 33, 453 (1900).



проявленіе химическаго взаимодействія между компонентами безъ нарушенія однородности твердой среды.

Равновѣсіе комплекса фазъ: твердое тѣло—жидкость, обладающаго максимумомъ температуры плавленія непрерывной изоморфной смѣси, имѣетъ нѣкоторыя общія соотношенія съ двухъ-фазной системой: жидкость—паръ, при наличности минимума упругости пара. Повышеніе температуры плавленія твердаго тѣла и уменьшеніе упругости пара жидкости за предѣлы соответственныхъ величинъ для компонентовъ говоритъ въ обоихъ случаяхъ объ образованіи химическаго соединенія съ новыми свойствами.

Существованіе двойныхъ смѣсей съ минимумомъ упругости пара было установлено впервые Д. Коноваловымъ <sup>1)</sup>; въ настоящее время ояѣ извѣстны въ значительномъ числѣ и неоднократно подвергались изученію. Во всѣхъ изслѣдованныхъ до сихъ поръ случаяхъ проявленіе химизма можно считать доказаннымъ или

Таблица 3.

Сплавы индія съ талліемъ.

№№	Атомные проценты.		Температура затвердѣнія.	
	Іп.	Тl.	Начало.	Переходная точка.
1	100,00	0,00	154,0°	—
2	95,88	4,12	154,0	—
3	73,72	26,28	158,6	—
4	61,30	38,70	169,3	—
5	50,25	49,75	216,3	180,0
6	37,87	62,13	228,9	—
7	25,51	74,49	256,5	—
8	12,23	87,77	284,0	—
9	0,00	100,00	301,0	—

<sup>1)</sup> Д. Коноваловъ: Объ упругости пара растворовъ, стр. 33; Wiedemann's Ann. 14, 34 (1881).

по крайней мѣрѣ весьма вѣроятными <sup>1)</sup>. Достаточно привести, что къ этой категоріи относится такая пара, какъ  $\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , дающая гидратъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извѣстные примѣры постоянно кипящихъ водныхъ растворовъ минеральныхъ кислотъ ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ), изученные Роско.

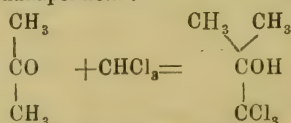
По аналогіи можно заключить о химическомъ взаимодействіи между компонентами бинарной изоморфной смѣси при наличности максимума температуры плавленія. Подобно тому, какъ это наблюдается для минимумовъ упругости пара, можно ожидать также перемѣщенія дистектической точки твердыхъ растворовъ подъ вліяніемъ факторовъ равновѣсія, напр., при измѣненіи давленія или при введеніи третьяго тѣла.

Въ согласіи съ этимъ выводомъ находятся результаты изслѣдованія Н. Курнакова и Н. Подкопаева надъ плавкостью тройной системы  $\text{Tl—Pb—Sn}$ . Эвтектическая кривая, опредѣляющая равновѣсіе кристалловъ олова съ  $\beta$ -твердой фазой (правильнѣе—съ тройнымъ  $\beta$ -твердымъ растворомъ таллія, свинца и олова), имѣетъ очень пологій максимумъ при  $186,5^\circ$ , въ которомъ отношеніе атомовъ  $\text{Tl:Pb}=1:2,5$  сильно отклонено въ сторону свинца отъ соответственной величины въ дистектической точкѣ  $C$  двойного сплава, имѣющей атомное отношеніе  $\text{Tl:Pb}=1,7\text{—}1,8:1$ .

Кромѣ того, необходимо обратить вниманіе, что максимумъ  $C$  лежитъ болѣе, чѣмъ на  $50^\circ$  выше температуры плавленія свинца, какъ наиболѣе трудноплавкаго изъ тѣлъ, участвующихъ въ образованіи системы. Въ другихъ сплавахъ свинца или таллія, напримѣръ  $\text{Pb—Na}$ ,  $\text{Pb—Ge}$ ,  $\text{Tl—Na}$ ,  $\text{Tl—K}$  такое отношеніе наглядно указываетъ на нахожденіе химическаго соединенія.

Сравненіе системъ  $\text{Pb—Na}$  и  $\text{Pb—Tl}$ , обладающихъ дистектическими точками, наводитъ на мысль, что въ сочетаніи съ свинцомъ

<sup>1)</sup> Ср. общій обзоръ въ сочиненіи Розебома: *Heterogene Gleichgewichte* II, 43. Въ системѣ ацетонъ-хлороформъ, изслѣдованной Я. Завидскимъ (*Zeit. phys. Chem.* 35, 129), также слѣдуетъ признать возможнымъ проявленіе химическаго взаимодействія. По наблюденіямъ Вильгеродта (*Berl. Ber.* 14, 2451) 16, 1585), А. Фаворскаго и П. Остропотова (*Ж. Р. Х. О.* 27, 36; 28, 47), ацетонъ вступаетъ въ соединеніе съ хлороформомъ, образуя ацетонъ-хлороформъ или трихлортриметилкарбинолъ:



Реакція совершается въ присутствіи твердаго щелочнаго кали.

таллій играетъ роль щелочнаго металла. Какъ извѣстно, щелочныя функціи принадлежать этому элементу въ цѣломъ рядѣ закисныхъ соединеній типа  $TlX$ . Вслѣдствіе этого въ свободномъ талліи могутъ одновременно совмѣщаться двѣ различныхъ функцій: щелочнаго и кислотнаго (тяжелаго) металла; подобная двойственность и обусловливаетъ особенности его химическаго характера.

Ирраціональныя дистектическія точки наблюдаются для таллія не только въ его сплавахъ со свинцомъ, но и съ другими тяжелыми, металлами напр. съ висмутомъ <sup>1)</sup>. Въ двойной системѣ  $Tl-Bi$  температурные максимумы расположены между эвтектиками. Благодаря этому обстоятельству діаграмма плавкости названнаго сплава имѣетъ ту же внѣшнюю форму, при посредствѣ которой въ другихъ случаяхъ констатируется нахожденіе типическихъ химическихъ соединеній.

Можно было бы возразить, что концентрація  $\beta$ -твердаго раствора таллія въ свинцѣ измѣняется въ очень широкихъ предѣлахъ, между тѣмъ какъ для веществъ, принимаемыхъ со временъ Пру (Proust) <sup>2)</sup> за «истинныя» химическія соединенія (*combinaisons réelles*) составъ остается неизмѣннымъ.

Но въ настоящее время намъ уже извѣстно большое количество несомнѣнно определенныхъ соединеній, способныхъ давать твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ, вслѣдствіе чего концентрація твердой фазы подвергается значительнымъ измѣненіямъ. Среди взаимныхъ соединеній металловъ или «металлоидовъ» такіе случаи особенно часты.

Для примѣра можно привести слѣдующія бинарные вещества, образующія смѣшанные кристаллы съ обоими компонентами (таблица 4, стр. 1166).

Твердые растворы антимониды  $Cu_3Sb$  и силициды  $Ni_2Si$  распадутся съ пониженіемъ температуры, вслѣдствіе образованія новыхъ полиморфныхъ модификацій. При аргентидѣ  $MgAg$  и ауридѣ  $ZnAu$  такихъ разложеній не замѣчено.

Для солеобразныхъ тѣлъ аналогичныя колебанія состава установлены при двойной соли  $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ . <sup>3)</sup>

Изъ этого слѣдуетъ, что постоянство концентраціи твердой

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и С. Жемчужный: Ж. Р. Х. О. 38, засѣданіе 11 мая 1906 года.

<sup>2)</sup> Proust, *Annales de chimie*, 32, 31, 45 (1799).

<sup>3)</sup> Steger, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 43, 595 (1902).



фазы не можетъ являться необходимымъ признакомъ химическаго соединенія. Доказательства принадлежности металловъ таблицы 4 къ классу опредѣленныхъ соединеній исходятъ не изъ постоянства состава твердаго вещества, такъ какъ концентрація твердой фазы

Т а б л и ц а 4.

	Составъ дистек- тической точки въ атомн. %.	Предѣлы концен- траціи твердыхъ растворовъ въ атомныхъ %.	
$\beta\text{Cu}_3\text{Sb}$ . .	25,00% <sub>0</sub> Sb	19,2 — 31,5% <sub>0</sub> Sb	А. Байковъ <sup>1)</sup> .
$\text{Ni}_2\text{Si}$ . . .	33,33% <sub>0</sub> Si	27,6—39,7% <sub>0</sub> Si	В. Гюртлеръ и Г. Тамманъ <sup>2)</sup> .
$\text{MgAg}$ . .	50,00% <sub>0</sub> Ag	34,57—62,6% <sub>0</sub> Ag	С. Жемчужный <sup>3)</sup> .
$\text{ZnAu}$ . . .	50,00% <sub>0</sub> Au	42,5—63,5% <sub>0</sub> Au	Р. Фогель <sup>4)</sup> .

является переменнѣй, а основаны на постоянствѣ вѣсовыхъ отношеній, соответствующихъ дистектическимъ точкамъ или характернымъ линіямъ въ діаграммахъ состояній равновѣсныхъ системъ.

Совокупность приведенныхъ данныхъ несомнѣнно указываетъ на химическое взаимодействіе между талліемъ и свинцомъ въ  $\beta$ -растворѣ. Единственное фактическое различіе послѣдняго отъ типическихъ опредѣленныхъ соединеній замѣчается въ отсутствіи простого кратнаго отношенія атомовъ въ дистектической точкѣ *C*.

Тѣ-же свойства проявляются въ температурныхъ максимумахъ системы Tl-Bi; многіе факты указываютъ на распространенность подобнаго явленія <sup>5)</sup>.

При существованіи для дистектики *C* простого кратнаго отношенія можно было бы не колеблясь признать въ  $\beta$ -фазѣ изоморф-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 111; Bulletin de la Société d'Encouragement 1903, 658

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 93 (1906).

<sup>3)</sup> Ж. Р. Х. О. 38, 33 (1906); Zeitsch. f. anorg. Chem. 49, 400 (1906).

<sup>4)</sup> Zeitsch. f. anorg. Chem. 48, 320 (1905).

<sup>5)</sup> По всей вѣроятности къ этой же категоріи относится наблюдаемая нами дистектика въ сплавахъ таллія съ ртутью (Ж. Р. Х. О. 33, 586 (1901). Zeit. f. anorg. Chem. 30, 106).

ю смѣсь опредѣленнаго плумбида таллія съ обоими его компонентами.

Оставаясь на чисто экспериментальной почвѣ, мы должны съ мѣже правомъ считать это вещество стойкимъ химическимъ соединеніемъ переменнаго состава, плавящимся безъ измѣненія въ дистектической точкѣ, но не подчиняющимся закону простыхъ атомныхъ пропорцій, т. е. признать его химическимъ индивидуумомъ переменнаго состава. Оно является типическимъ представителемъ обширнаго класса неопредѣленныхъ соединеній.

Существованіе подобнаго рода тѣлъ ясно говоритъ въ пользу того опредѣленія химическихъ соединеній, которое поддерживалось Бертолле въ началѣ прошлаго столѣтія: «Соединенія, образующіяся въ малымъ сжатіемъ, могутъ происходить во всѣхъ пропорціяхъ; составъ ихъ ограничивается только предѣлами насыщенія <sup>1)</sup>).

Очевидно, что знаменитый въ исторіи химіи споръ Бертолле и Пру долженъ быть въ настоящее время снова продолженъ. Пусть сто лѣтъ послѣ его окончанія въ научномъ запасѣ накопилось большое количество фактическихъ данныхъ, а главное—мы обладаемъ теперь новыми и болѣе совершенными методами экспериментальнаго изслѣдованія. Состояніе нашихъ свѣдѣній уже позволяетъ намъ думать, что побѣда Пру надъ его геніальнымъ противникомъ была лишь временной.

---

<sup>1)</sup> C. L. Berthollet. Essai de statique chimique, t. I, p. 373 (1803).





## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## ПРОТОКОЛЪ

## ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

## Р. Ф. Химическаго Общества

5 октября 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. С. Курнаковъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Предсѣдатель сообщаетъ, что 5 октября утромъ скончался Ф. Ф. Бейльштейнъ, и напоминаетъ присутствующимъ о его заслугахъ въ наукѣ, давшихъ ему всемірную извѣстность.

Память почившаго почтена вставаніемъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что 21 октября предполагается общее собраніе Русскаго Физико-Химическаго Общества для окончательнаго рѣшенія вопроса о раздѣленіи Русскаго Физико-Химическаго Общества на Русское Физическое Общество и Русское Химическое Общество. Къ этому времени долженъ быть передѣланъ уставъ Русскаго Физико-Химическаго Общества въ уставъ Русскаго Химическаго Общества.

По предложенію совѣта переработка поручена Совѣту, въ помощь которому избрано еще четыре члена Отдѣленія: Б. Н. Меншуткинъ, В. Н. Ипатьевъ, И. Ф. Шредеръ и А. А. Яковкинъ.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ виду все увеличивающагося объема рефератовъ, доставляемыхъ для помѣщенія въ протоколахъ, и крайне затруднительнаго положенія денежныхъ средствъ

Отдѣленія, Совѣтъ предлагаетъ Отдѣленію ограничить на будущее время размѣръ рефератовъ такъ, чтобы они содержали не болѣе 300 словъ, что составляетъ почти ровно печатную страницу въ протоколахъ.

Послѣ нѣкоторыхъ замѣчаній, сдѣланныхъ И. Ф. Шредеромъ, А. Е. Фаворскимъ и Б. Н. Меншуткинымъ, это предложеніе Отдѣленіемъ принято.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что, согласно правиламъ Отдѣленія <sup>1)</sup>, выбываютъ изъ числа должностныхъ лицъ предсѣдатель Н. А. Меншуткинъ, городской членъ Совѣта Д. П. Коноваловъ, иногородніе члены Совѣта Н. Д. Зелинскій и М. И. Коноваловъ, дѣлопроизводитель В. Е. Тищенко и казначей Е. В. Биронъ.

Согласно § 10 правилъ, Совѣтъ предлагаетъ на мѣсто выбывающихъ должностныхъ лицъ слѣдующихъ кандидатовъ: въ предсѣдатели Н. А. Меншуткина, въ городскіе члены Совѣта А. А. Яковкина, въ иногородніе члены Совѣта Н. А. Бунге и А. П. Сабанѣва, въ дѣлопроизводители В. Е. Тищенко и въ казначей Е. В. Бирона. Изъ числа выбывающихъ лицъ вновь могутъ быть избраны предсѣдатель, дѣлопроизводитель и казначей.

Сверхъ того, въ засѣданіи Отдѣленія членами Отдѣленія предложены слѣдующіе кандидаты <sup>2)</sup>: въ предсѣдатели: А. И. Горбовъ, Д. П. Коноваловъ и Н. С. Курнаковъ; въ члены Совѣта городскіе В. А. Кистяковский, М. Г. Кучеровъ, В. Р. Тизенгольтъ и И. Ф. Шредеръ; въ члены Совѣта иногородніе А. Е. Богоявленскій, П. И. Вальденъ, А. М. Зайцевъ, А. М. Каблуковъ, П. Г. Меликовъ, С. Н. Реформатскій, Н. В. Сперанскій (Москва) и В. Ф. Тимофѣевъ; въ дѣлопроизводители Е. В. Биронъ, А. И. Горбовъ, В. А. Кистяковский и С. А. Толкачевъ; въ казначей Н. Н. Соковнинъ.

#### Въ члены Общества по Отдѣленію Химіи

предлагаются:

Николай Тимофѣевичъ Бѣляевъ,  
репетиторъ Мих. Арт. Акад.  
Евгеній Ивановичъ Орловъ, пре-  
подаватель химіи.

предлагаютъ:

Г. А. Забудскій, В. Н. Ипать-  
евъ и А. В. Сапожниковъ.  
А. А. Яковкинъ, В. Е. Ти-  
щенко и С. А. Толкачевъ.

<sup>1)</sup> §§ 6, 7, 9 и 10.

<sup>2)</sup> § 10.

Вячеславъ Николаевичъ Первукинъ, инженеръ-технологъ.  
 Левъ Павловичъ Шанинъ, инженеръ-технологъ.

М. И. Кузнецовъ, А. П. Лядовъ и С. А. Фокинъ.

Максъ Карловичъ Цоппи.

И. И. Жуковъ, Н. А. Клярфельдъ и П. Голубевъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

# 151. О растворимости молекулярныхъ соединений бромистаго и іодистаго магнія.

*Б. Н. Меншуткина.*

(Получено 26 сентября).

При разсмотрѣніи побѣга кривыхъ растворимости молекулярныхъ соединений бромистаго и іодистаго магнія въ входящихъ въ составъ ихъ органическихъ веществахъ, можно наблюдать четыре основныхъ типа, представителями которыхъ являются: 1) кривая растворимости гидрата въ водѣ, 2) кристаллакогелята въ спиртѣ, 3) сложнаго эфирата въ сложномъ эфирѣ, 4) простаго эфирата въ простомъ эфирѣ. Всѣ эти типы связаны взаимными переходами; всѣ кривыя располагаются между кривой растворимости гидрата въ водѣ и кривой растворимости простаго эфирата въ простомъ эфирѣ. Чѣмъ прочнѣе молекулярное соединеніе, тѣмъ ближе кривая растворимости его къ таковой гидрата; чѣмъ слабѣе связь между солью магнія и органическимъ веществомъ—тѣмъ болѣе приближается кривая растворимости къ кривой эфирата. Какъ я показалъ въ предыдущемъ сообщеніи <sup>1)</sup>, прочность молекулярнаго соединенія стоитъ въ прямой связи съ химическимъ характеромъ входящаго въ составъ его вещества: поэтому слѣдуетъ полагать, что и порядокъ растворимости обусловленъ главнѣйше химическимъ характеромъ растворителя и, повидимому, не имѣетъ непосредственной связи съ коэффициентомъ ассоціаціи и діэлектрической константой растворителя. Какъ это обстоятельство, такъ и явленія диссоціаціи, наступающія для молекулярныхъ соединений вблизи температуры плавленія ихъ, не позволяютъ приложить къ изслѣдованнымъ случаямъ формулы, предложенныя для идеальной кривой растворимости.

<sup>1)</sup> Протоколъ засѣданія Химическаго Общества 7 сентября 1906 года.

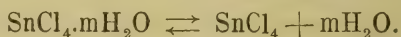


### 152. Распределение $\text{SnCl}_4$ между водою и ксилоломъ. В. И. Смирнова.

(Получено 25 сентября).

Хлорное олово очень хорошо растворимо въ водѣ и ксилолѣ. Но если при обыкновенной температурѣ взбалтывать ксилолъ съ 61% воднымъ растворомъ  $\text{SnCl}_4$ , то нельзя обнаружить замѣтнаго количества  $\text{SnCl}_4$  въ ксилольномъ слое.

Поэтому изслѣдованіе велось при температурахъ отъ  $66^\circ$ — $111^\circ$ , и исходными веществами были взяты гидраты:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Коэффициентъ распределенія сильно зависитъ отъ относительной массы воды: чрезвычайно сильно измѣняется съ температурой при  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , меньше при четырехводномъ гидратѣ и остается постояннымъ при трехводномъ. Для объясненія данныхъ опыта нужно признать въ водномъ слое существованіе гидратовъ хлорнаго олова, диссоциирующихъ на составныя части:



Чѣмъ выше температура и чѣмъ меньше относительная масса воды, тѣмъ дальше идетъ диссоціація; возрастаетъ количество свободного хлорнаго олова, измѣняется вслѣдствіе этого и коэффициентъ распределенія. Трехводный гидратъ при температурѣ плавленія разлагается, образуя два слоя, и коэффициентъ системы—кислородъ  $\longleftrightarrow \text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не мѣняется съ температурой.

### 153. О поверхностномъ натяженіи въ критической области растворовъ.

Г. Н. Антонова.

(Получено 1 октября).

Изслѣдованіе поверхностныхъ натяженій растворовъ двухъ жидкостей вблизи критической точки обнаружило извѣстную аналогію между поверхностнымъ натяженіемъ и упругостью пара растворовъ. Детально изслѣдованы двѣ пары: анилинъ и амиленъ (триметилэтиленъ) и изомасляная кислота съ водою. При температурѣ выше критической для обѣихъ паръ опредѣлена кривая поверхностныхъ натяженій для растворовъ различной концентраціи. Поверхностныя натяженія въ значительной части кривой не зависятъ отъ

концентрацій, ибо высоты поднятія въ капиллярной трубкѣ обратно пропорціональны удѣльнымъ вѣсамъ. То же самое наблюдается при температурѣ ниже критической точки для двухъ слоевъ: въ силу обратной зависимости между удѣльными вѣсами и высотами поднятія, оба слоя имѣютъ одинаковыя поверхностныя натяженія. Для анилина и амилена при  $13^{\circ}$ , т. е. на  $1,5^{\circ}$  ниже критической точки, при значительной разницѣ удѣльныхъ вѣсовъ двухъ слоевъ (верхній слой 0,9023, отвѣчаетъ 72,76% анилина, нижній слой, 0,7324—33% анилина), поверхностныя натяженія различаются лишь въ предѣлахъ погрѣшности опыта ( $19,20 \frac{\text{динъ}}{\text{сант.}}$  и  $18,82 \frac{\text{динъ}}{\text{сант.}}$ ).

Данныя эти не стоятъ въ согласіи съ взглядами, которыхъ держится между прочимъ Оствальдъ <sup>1)</sup>, считающій, что при приближенія къ критической точкѣ разность поверхностныхъ натяженій дѣлается все меньше и меньше благодаря сближенію составовъ и лишь въ критической точкѣ достигаетъ нуля. На той же точкѣ зрѣнія стоитъ Уотмовъ (Whatmough) <sup>2)</sup> опредѣлившій, между прочимъ, поверхностныя натяженія для двухъ слоевъ изомасляной кислоты и воды. Его опыты не доказываютъ равенства натяженій двухъ слоевъ, ибо непосредственный опытъ труденъ. Опредѣленіе натяженій для растворовъ концентрацій, прилежащихъ къ кривой растворимости, показало, что они лежатъ на горизонтальной части кривой, стало быть натяженія слоевъ, взятыхъ въ отдѣльности, равны между собой.

#### 154. Объ измѣненіи упругости пара при раствореніи. Д. П. Коновалова.

(Получено 1 сентября).

Считая образованіе опредѣленныхъ соединеній въ состояніи диссоціаціи конечной стадіей взаимодѣйствія тѣлъ въ растворѣ, а до нея наступленія принимая дѣйствіе тѣхъ же причинъ, авторъ задался цѣлью найти соотношеніе между составомъ и упругостью пара въ растворѣ въ зависимости отъ произведенія массъ, пользуясь формулами вида:  $p = Px \pm Ax^n(1-x)^m$ , гдѣ  $P$ —упругость пара въ

<sup>1)</sup> Lehrbuch, II, 1,824.

<sup>2)</sup> Zeit. phys. Ch. 39, 129.

чистомъ видѣ,  $p$ —упругость пара въ растворѣ,  $x$ —содержаніе въ растворѣ въ доляхъ молекулы. Объектъ изслѣдованія—кѣпкіе растворы (примѣрно  $x = 0,2$  до  $0,8$ ), опыты даны лабораторіи автора, а также Завидскаго. Предварительный критерій выбора формулы—положеніе максимума отклоненій отъ средняго ариметическаго. Часть наблюденій хорошо выражается формулами съ одной постоянной преимущественно вида  $p = Px \pm Ax(1-x)^2$ . Наибольшія отклоненія при критическихъ растворахъ, у которыхъ  $A$ —функция  $x$  съ максимумомъ въ критической области. Это свойство позволяетъ выразить зависимость между упругостью и составомъ въ критической точкѣ, пользуясь тѣмъ же простымъ уравненіемъ. При переменномъ составѣ необходимы здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, формулы смѣшаннаго типа съ двумя постоянными ( $p = Px \pm A'x(1-x) \pm A''x(1-x)^2$ ,  $p = Px \pm A'x(1-x) \pm Ax(1-x)$  и т. д.). Повышеніе упругости не исключаетъ химизма: и при диссоціаціи твердыхъ гидратовъ часты значительныя повышенія упругости надъ средней ариметической (напр. для  $HJO_3$ ). Для слабыхъ растворовъ эти формулы даютъ слѣдующіе выводы. Свойства слабыхъ растворовъ характеризуются производными соответствующихъ функций при  $x = 1$ . Если формула содержитъ только произведенія массы со степенью  $1-x$  больше единицы, депрессіи при безконечномъ разведеніи нормальны. Члены вида  $Ax^n(1-x)$  вліяютъ на величину производной при  $x = 1$ , приводятъ или къ аномально большимъ, или къ аномально малымъ депрессіямъ (въ зависимости отъ знака) и при безконечномъ разведеніи. Аномаліи депрессіи (а слѣдовательно и осмотическаго давленія) разбавленныхъ растворовъ могутъ быть вызваны способностью растворителя къ взаимодействию въ преобладающемъ числѣ частицъ, способностью, характерной для воды. Поэтому въ водныхъ растворахъ такъ часты и аномально малыя депрессіи (растворы коллоидовъ) и аномально большія (растворы электролитовъ).

### 155. О нижней критической температурѣ растворимости жидкостей. В. И. Домоленко.

(Получено 1 октября).

Нижняя критическая температура растворимости извѣстна только у немногихъ паръ. Одинъ изъ компонентовъ въ нихъ трудно поддается очисткѣ. Существуетъ взглядъ, что нижняя критическая область свойственна всякой невольнѣ растворимой парѣ жидкостей.



Проф. Д. П. Коноваловымъ было предложено докладчику на примѣрѣ вторичнаго бутиловаго алкоголя и воды попытаться доказать, что нижняя критическая область обусловливается присутствіемъ третьяго компонента. Вторичный бутиловый спиртъ отъ Кальбаума раздѣленъ на три фракціи. Первая фракція дала кривую замкнутую, до сихъ поръ никѣмъ не наблюденную, вторая и третья—кривыя расходящіяся, не сливающиміяся между собой. Прибавленіе къ третьей фракціи триметилкарбинола приводитъ кривую растворимости къ первому типу. Прибавленіе изобутиловаго алкоголя къ первой фракціи дѣлаетъ кривую растворимости расходящейся. Попытки доказать присутствіе во вторичномъ третичнаго алкоголя не дали пока рѣшительныхъ результатовъ. Во всякомъ случаѣ опытъ доказалъ, что нижняя критическая область пары вторичный бутиловый спиртъ и вода обусловлена нечистотой одного изъ компонентовъ. Подобное предположеніе является вѣроятнымъ и для другихъ аналогичныхъ случаевъ. Входящіе въ нихъ органическіе препараты трудно получаютъ и очищаются.

#### 156. Изслѣдованіе Висимо-Уткинскаго известняка. *Н. Т. Бяляева.*

(Получено 30 сентября).

Висимо-Уткинскій известнякъ (мѣсторожденіе берега рѣки Утки въ Нижнетагильскомъ округѣ) обладаетъ ясно выраженной термолуминисцирующей способностью, которая и обратила на него вниманіе. Образцы этого известняка, изслѣдованные мной по предложенію профессора Чернова, начинаютъ свѣтиться при нагрѣваніи до  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  желтоватымъ свѣтомъ; продолжительность свѣченія при этой температурѣ доходитъ до  $\frac{1}{2}$  и болѣе часа, причемъ свѣченіе постепенно ослабѣваетъ; при нагрѣваніи до темпер.  $280^{\circ}$ — $300^{\circ}$  свѣченіе исчезаетъ и больше не замѣчается; цвѣтъ известняка при этомъ замѣтно не измѣняется.

Охлажденіе въ жидкомъ воздухѣ не измѣняетъ свойствъ известняка; вынутый и вновь нагрѣтый до темпер.  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  онъ свѣтится такимъ-же желтоватымъ свѣтомъ.

Подъ влияніемъ лучей радія возстановленія термолуминисцирующей способности у перегрѣтаго известняка не замѣчается; не замѣчено также и ослабленія термолуминисцирующей способности въ промежутокъ времени съ 1903 по 1906 годъ.

Химическій анализъ далъ 99%  $\text{CaCO}_3$  и измѣняющіяся въ разныхъ образцахъ (отъ слѣдовъ до 0,5—0,7%) незначительныя количества  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$ ; такимъ образомъ по Видеману химическій составъ можетъ быть выраженъ слѣд. формулой:

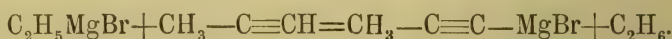


Всѣ 3 означен. углекислыя соли принадлежать къ ряду изоморфныхъ ромбоэдрическихъ шпатовъ и самый известнякъ можно разсматривать какъ агрегатъ смѣси кристаловъ углекислыхъ кальція, марганца и желѣза.

### 157. Синтезы при помощи броммагнійаллилена. Л. М. Кучерова.

(Получено 1 октября).

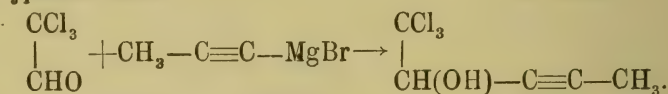
Броммагнійаллиленъ полученъ по способу Ж. И. Юича <sup>1)</sup> пропусканіемъ сухого аллилена въ охлажденный эфирный растворъ броммагнійэтила:



При помощи этого галогидмагнійорганическаго соединенія произведены слѣдующіе синтезы.

I. Синтезъ хлоральллилена (трихлорметилпропинкарбинола).

При дѣйствіи хлораля на охлажденный ледяной водой броммагнійаллиленъ и разложеніи продукта реакціи водою получается трихлороспиртъ, образованіе котораго можно представить слѣдующимъ уравненіемъ:



Спиртъ кристаллическій, т. пл. его 57°—58°, т. к. 111°—112° при 21 мм. давленія. Выходъ около 80%. Анализы на хлоръ и сжиганіе дали удовлетворительные результаты.

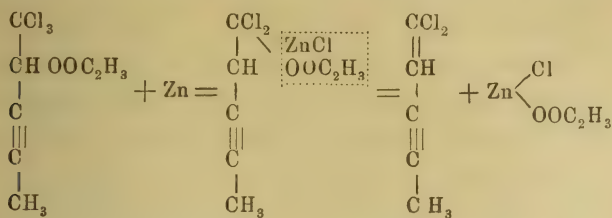
Нагрѣваніемъ трихлороспирта на водяной банѣ съ укуснымъ ангидридомъ полученъ его укусный эфиръ:  $\text{CCl}_3 - \text{CH}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ; жидкость съ т. к. 119°,5—120°,5, при 18,5 мм. давленія;  $d_0^{20} = 1,3546$ ;  $d_0^{20} = 1,3314$ ;  $M_D = 49,43$ ; выходъ эфира 95%.

При дѣйствіи цинковыхъ стружекъ на спиртовый растворъ

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 35, 431.

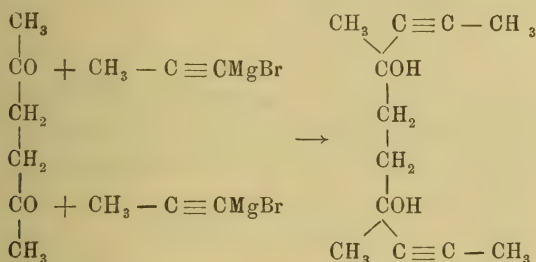
казаннаго выше трихлорэфира полученъ дихлоруглеродъ:  
 $\text{Cl}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  съ т. к.  $142^\circ-143^\circ$ ;  $d_0^{20}=1,2174$ ;  $d_0^{20}=1,1947$ ;  
 $M_D=34,25$ ; по теоріи  $M_D=32,70$ . Выходъ  $90\%$ ; Полный анализъ  
 далъ удовлетворительные результаты.

Образованіе дихлорюра ясно изъ слѣдующаго уравненія:



II. Синтезъ  $\gamma$ -двутретичнаго гликоля съ двумя  
 цетиленовыми связями.

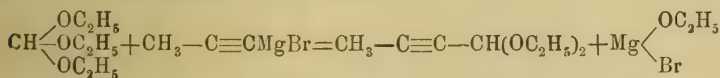
При дѣйствіи броммагнійаллилена на ацетонилацетонъ въ ре-  
 акцію вступили обѣ кетонныя группы: <sup>1)</sup>



Гликоль кристаллическій съ т. пл.  $117^\circ-118,5^\circ$ . Анализъ далъ  
 хорошіе результаты. Выходъ  $60\%$ .

III. Синтезъ ацеталя:  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

При дѣйствіи броммагнійаллилена (1 молекула) на ортому-  
 авинный эфиръ (1 молекула) и разложеніемъ продукта реакціи  
 одою полученъ ацеталь по уравненію:



плотность, т. к.  $170^\circ$ ;  $d_0^{20}=0,9246$ ,  $d_0^{20}=0,9058$ ;  $M_D=40,18$ .

Этимъ способомъ Муре и Деланжъ <sup>2)</sup> получили нѣсколько го-  
 одовъ этого ацеталя.

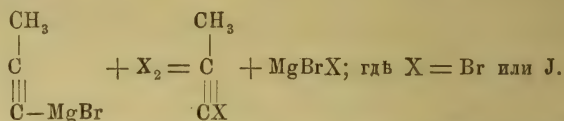
<sup>1)</sup> Н. Д. Зелинскій при дѣйствіи  $\text{CH}_3-\text{Mg}-\text{J}$  на этотъ дикетонъ полу-  
 чилъ соответствующій  $\gamma$ -двутретичный гликоль (Ж. Р. Х. О. 34, 63).

<sup>2)</sup> Вл. 31 (3), 1327.



IV. Дѣйствіе брома и іода на  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CMgBr}$ .

Какъ при дѣйствіи брома, такъ и при дѣйствіи іода происходитъ образованіе соотвѣтствующихъ галоидопроизводныхъ аллиленовъ по уравненію:



Монобромаллиленъ,  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Br}$ , самовоспламеняющаяся на воздухѣ жидкость, подобно бромацетилену горитъ оранжево-краснымъ пламенемъ.

Моноіодаллиленъ  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{J}$ , легкоподвижная жидкость съ т. к.  $110^\circ$  при нормальномъ давленіи и  $54^\circ - 55^\circ$  при 100 мм.;  $d_0^\circ = 2,00025$ ;  $d_4^{20} = 2,0389$ ;  $M_D = 26,29$ ; выходъ до 80%. Моноіодаллиленъ былъ полученъ еще въ 1865 г. Либерманомъ<sup>1)</sup> дѣйствіемъ іода на  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} \text{Ag}$ , но т. кип.  $90^\circ$  и уд. вѣсъ 1,7 не соотвѣтствуетъ мною найденнымъ.

## 158. Къ вопросу о каталитическомъ изомерномъ превращеніи бутиленовъ.

*В. Н. Ипатьева и В. С. Здзитовецкаго.*

(Получено 1 октября)

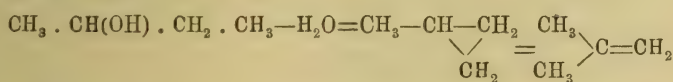
Настоящее изслѣдованіе было сдѣлано съ цѣлью выяснитъ однородность бутилена, получаемаго изъ вторичнаго спирта метилэтилкарбинола при разложеніи послѣдняго при посредствѣ катализатора глиозема. Предшествовавшее изслѣдованіе (Ипатьева и Лейбина) однородности бутилена, полученнаго изъ метилэтилкарбинола, синтезированнаго по способу Е. Е. Вагнера, не дало опредѣленныхъ результатовъ, потому что явилось предположеніе относительно чистоты исходнаго вторичнаго спирта. Такое предположеніе было слѣдано потому, что полученный изъ спирта вторичный іодистый бутиль (при дѣйствіи іода и фосфора) отчасти растворялся въ водѣ, что указывало на нахожденіе въ іодурѣ третичнаго іодистаго бутила.

Поэтому для настоящаго изслѣдованія былъ взятъ метилэтилкарбиноль, который былъ полученъ изъ метилэтилкетона при воз-

<sup>1)</sup> L. Ann. 135, 270.

становленіи послѣдняго водородомъ при участіи катализатора воз-  
становленнаго никкеля подъ большимъ давленіемъ въ аппаратѣ для  
высокихъ давленій В. Ипатьева. Спиртъ, полученный по этому  
способу, не содержитъ никакихъ слѣдовъ кетона, отличается замѣ-  
чательной чистотой и получается почти въ теоретическомъ коли-  
чествѣ.

Изъ спирта былъ полученъ іодюръ при дѣйствіи фосфора и  
вода, и было изучено его отношеніе къ водѣ. По изслѣдованію  
Пешукова <sup>1)</sup> вторичный іодистый бутиль не растворяется въ водѣ.  
Однако опыты показали, что этотъ іодюръ растворяется въ водѣ, и  
въ опредѣленномъ количествѣ воды растворяется всякій разъ при-  
мерно одинаковое количество іодюра. Послѣ 5-й обработки водой  
40 гр. іодюра растворились въ водѣ безъ остатка и, по отсалива-  
ніи воднаго раствора поташемъ, былъ выдѣленъ вторичный бутило-  
ый спиртъ, который не содержалъ слѣдовъ третичнаго, что было  
испробовано реакціей Деннигеса. При пропусканіи метилэтилкарбинола  
черезъ мѣдную трубку, въ которой былъ положенъ глиноземъ, спиртъ  
при 450° почти нацѣло разложился на бутилень и воду. При  
изслѣдованіи оставшагося неразложеннымъ спирта по способу Ден-  
нигеса оказалось, что онъ содержитъ растворенными въ себѣ слѣды  
изобутилена. Для того чтобы узнать, находится ли изобутиленъ въ  
полученномъ псевдобутиленѣ, къ послѣднему былъ присоединенъ  
іодистый водородъ въ водномъ растворѣ, и полученный іодюръ послѣ  
перегонки разложенъ водой. Только пробой Деннигеса можно было  
убѣдиться въ присутствіи слѣдовъ изобутилена въ бутиленѣ, полу-  
ченномъ каталитическимъ разложеніемъ метилэтилкарбинола. Обра-  
зованіе изобутилена изъ метилэтилкарбинола проще всего можно  
объяснить выдѣленіемъ воды изъ спирта въ разныхъ направленіяхъ  
изомеризаціей образовавшагося замкнутаго углеводорода въ этиле-  
вый углеводородъ:



При участіи катализатора глинозема выдѣленіе воды въ такомъ  
направленіи идетъ въ ничтожнѣйшихъ количествахъ, и изобутилена  
получаются слѣды; при этомъ не получается никакихъ другихъ  
обочныхъ продуктовъ. При пропусканіи же паровъ метилэтил-  
карбинола черезъ хлористый цинкъ при 450° въ образовавшемся

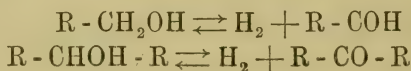
<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 18, 211.

бутиленъ находится болѣе значительное количество изобутилена, и, кромѣ того, получается метилэтилкетонъ и жидкій непредѣльный углеводородъ. Образование непредѣльных этиленовыхъ углеводородовъ изъ спиртовъ при отнятіи отъ нихъ воды и имѣющихъ двойное количество атомовъ углерода въ сравненіи съ исходнымъ спиртомъ (диизобутиленъ А. Е. Фаворскаго) въ настоящее время можетъ быть объяснено лучше всего тѣмъ, что при отнятіи воды изъ спиртовъ, какъ показываютъ опыты (Ипатьевъ), можетъ сначала образоваться простой эфиръ, который дальше подъ вліяніемъ катализатора или разрывается на двѣ частицы этиленоваго углеводорода, или же изъ него можетъ образоваться при потерѣ воды удвоенный этиленовый углеводородъ. При дѣйствіи же хлористаго цинка на цѣлый рядъ спиртовъ, какъ показали сдѣланные опыты (г. Гусевъ), при обыкновенномъ давленіи всегда образуются простые эфиры подобно тому, какъ это происходитъ и при катализаторѣ глиноземѣ.

**159. Каталитическія реакціи при высокихъ температурахъ и давленіяхъ. Возстановительный катализъ. В. Н. Ипатьева.**

(Получено 1 октября).

Катализаторъ желѣзо производитъ разложеніе спиртовъ на алдегиды и кетоны какъ при обыкновенномъ давленіи, такъ и при высокихъ давленіяхъ, причемъ это разложеніе идетъ около 500°. Обратно при нагрѣваніи кетоновъ и алдегидовъ съ водородомъ въ аппаратъ для высокаго давленія въ присутствіи катализатора желѣза происходитъ присоединеніе водорода, и образуются опять спирты. Поэтому каталитическое разложеніе спиртовъ въ замкнутомъ пространствѣ въ присутствіи желѣза есть реакція обратимая, которая идетъ до извѣстнаго предѣла:



Такимъ образомъ былъ изученъ возстановительный катализъ для ацетона, для изобутиловаго и амиловаго алдегидовъ, и были получены спирты изопропиловый, изобутиловый и изоамиловый. Для того, чтобы судить о количествѣ образовавшагося спирта, на примѣръ изъ ацетона, полученный послѣ реакціи продуктъ пропу-



кался черезъ трубку съ глиноземомъ, причемъ ацетонъ проходилъ глиноземъ безъ измѣненія, а изопропиловый спиртъ нацѣло разлагался на пропиленъ и воду; пропиленъ улавливался бромомъ, по количеству полученнаго бромюра можно приблизительно судить о количествѣ образовавшагося изопропиловаго спирта. Къ сожалѣнію при высокихъ давленіяхъ реакція возстановленія кетоновъ и алдегидовъ сопровождается побочными реакціями, которыя иногда не даютъ возможности точно вычислить предѣлъ реакціи.

Эти опыты указываютъ, что и желѣзо подобно возстановленію никкелю способно гидрогенизировать алдегиды и кетоны, если реакція совершается подъ большимъ давленіемъ; только температура этой гидрогенизаціи лежитъ выше, чѣмъ у никкеля. Пока еще не сдѣлано опытовъ гидрогенизаціи кетоновъ и алдегидовъ при обыкновенномъ давленіи, но можно заранѣе сказать, что ее можно будетъ наблюдать только въ томъ случаѣ, если температура, при которой она идетъ, будетъ ниже температуры разложенія алдегидовъ и кетоновъ. Работая же при высокихъ давленіяхъ и вводя новый факторъ—давленіе, какъ показываютъ опыты, мы облегчаемъ съ одной стороны гидрогенизацію, а съ другой стороны задерживаемъ разложеніе образовавшихся алдегидовъ и кетоновъ.

Въ присутствіи катализатора—возстановленнаго никкеля—при высокихъ давленіяхъ гидрогенизація тоже обратима. Такъ какъ температура гидрогенизаціи при никкелѣ лежитъ ниже, то и изучить эту реакцію удобнѣе. Было изслѣдовано разложеніе изопропиловаго спирта въ присутствіи возстановленнаго никкеля въ аппаратѣ для высокаго давленія при различныхъ температурахъ отъ 0° до 325°. Разложеніе идетъ до извѣстнаго предѣла, а потомъ реакція останавливается. Въ продуктахъ реакціи есть ацетонъ и спиртъ, а въ газахъ водородъ и предѣльный углеводородъ, большею частью метанъ. Если же взять ацетонъ+водородъ и никкель и подергнута ихъ нагрѣванію въ аппаратѣ при той-же температурѣ, послѣ такого же промежутка времени, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, получаютъ тѣ же продукты какъ жидкіе, такъ и газообразные.

До извѣстной температуры разложеніе останавливается, и наступаетъ равновѣсіе; выше извѣстной температуры, не смотря на высокое давленіе, идетъ постепенно медленное разложеніе кетона на углерода и предѣльный углеводородъ. Было изучено также разложеніе въ присутствіи никкеля изоамиловаго алдегида, метилового спирта и бензола. Подробности будутъ сообщены въ статьѣ

**160. Каталитическія реакціи при высокихъ температурахъ и давленіяхъ. Возстановительный катализъ въ присутствіи окиси никкеля. В. Н. Ипатьева.**

(Получено 1 октября).

При пропусканіи паровъ спирта черезъ окислы тѣхъ металловъ, которые сами не вызываютъ каталитическаго разложенія алкоголей на алдегидъ и водородъ, было показано, что возстановленный такимъ образомъ металлъ вызываетъ каталитическое разложеніе спирта <sup>1)</sup>. Въ настоящее время изучена обратная реакція—гидрогенизація различныхъ органическихъ соединеній въ присутствіи катализатора окиси и закиси никкеля при высокихъ давленіяхъ. Въ аппаратъ для высокаго давленія вводилось органическое соединеніе, затѣмъ помѣщалось 2 гр. продажной окиси никкеля, накачивался водородъ до 100—120 атмосферъ, и реакція велась большею частью при 220°—250°. Для ароматическихъ углеводовъ гидрогенизація протекаетъ съ очень большой скоростью и величина  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$  достигаетъ значительно большей величины, чѣмъ для возстановленнаго никкеля, если послѣдній введенъ въ трубку при тѣхъ же условіяхъ, какъ и окись никкеля. Для бензола гидрогенизація въ присутствіи окиси никкеля при высокомъ давленіи идетъ гораздо скорѣе, чѣмъ при гидрогенизаціи бензола при обыкновенномъ давленіи при участіи возстановленнаго никкеля. Такъ 25 гр. бензола въ теченіе 2 часовъ 15 минутъ (въ это время входитъ и время, потребное для нагрѣванія печи до 250°) нацѣло превращаются въ гексагидробензолъ, который не содержитъ никакихъ слѣдовъ бензола и весь перегоняется при постоянной температурѣ. Предварительные анализы окиси никкеля, оставшейся послѣ реакціи возстановленія, показываютъ, что сама окись никкеля возстановливается въ очень незначительномъ количествѣ, причемъ степень возстановленія до сихъ поръ еще не выяснена. Одна и та же окись никкеля можетъ служить нѣсколько разъ для гидрогенизаціи. Количество катализатора имѣетъ вліяніе на скорость гидрогенизаціи. При уменьшеніи катализатора въ 20 разъ (0,1 гр. окиси никкеля) время увеличилось въ 3 раза; при уменьшеніи ката-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 34, 182.

атора въ 100 разъ потребовалось время увеличить въ 40—45  
тъ, и при этомъ гидрогенизировалось не болѣе 40% бензола.  
и уменьшеніи же катализатора въ 200 разъ (0,01 гр.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ )  
кція почти не идетъ. При участіи катализатора окиси никкеля  
рогенизированы ацетонъ въ изопропиловый спиртъ, феноль въ гекса-  
тъ, дифениль въ дициклогексилъ, дибензилъ въ дициклогексилэтанъ,  
фталинъ въ тетрагидронафталинъ и декагидронафталинъ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -  
фтолы въ соотвѣтствующіе декагидронафтолы. Въ настоящее  
мя получены и анализируются продукты гидрогенизациі бензо-  
нона, антрацена, анилина, пиридина и хинолина. Что же касается  
иси и закиси никкеля, то они сами восстанавливаются подъ  
ышимъ давленіемъ водорода, какъ показываютъ спеціально по-  
вленныя опыты, при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ при обык-  
енномъ давленіи.

С. А. Толкачевъ дѣлаетъ отъ имени авторовъ слѣдующія сообще-  
нія:

#### 161. О неорганическомъ азотѣ. *К. В. Харичкова.*

(Получено 25 сентября).

Въ процессахъ образованія нефти долженъ былъ принимать учас-  
азотъ, результатомъ чего являются присутствующія въ нефти  
большемъ или меньшемъ количествѣ азотистыя соединенія. По-  
днія могутъ выщелачиваться и являться отдѣльно, что подтвер-  
ается анализомъ одной горячей воды изъ артезіанской буровой  
ажины въ окрестностяхъ гор. Грознаго, а также присутствіемъ  
иновъ въ метеорныхъ водахъ (космическій азотъ). Опытъ пока-  
заетъ, что искусственная нефть, приготовленная по способу Са-  
тье и Сандерена, содержитъ замѣтные слѣды связаннаго азота. Въ  
кдевой водѣ (въ одномъ изъ образцовъ) удалось констатировать  
исутствіе диметиламина.

#### 162. Оптическое изслѣдованіе нефтей фер- ганскихъ, со Святого острова и Берекейской.

*М. А. Ракузина.*

(Получено 22 и 27 сентября).

І. Ферганскія нефти. При этомъ изслѣдованіи имѣлись  
виду главнымъ образомъ вопросы физико-химической геологіи,



т. е. желательно было установить, на основаніи физико-химическихъ данныхъ, есть ли общность между этими нефтерожденіями и остальными на земномъ шарѣ, а также есть-ли генетическая связь между изслѣдуемыми нефтями даннаго района <sup>1)</sup>.

На изслѣдованныхъ пока 7 нефтяхъ <sup>2)</sup> установлено: 1) присутствіе такъ наз. «углистыхъ» веществъ, застилающихъ поле зрѣнія поляризаціоннаго прибора даже въ очень разбавленныхъ растворахъ и дающихъ почти безспорный критерій для оцѣнки геологическаго возраста нефтей; 2) оптическая активность, а именно правое вращеніе дистиллатовъ и 3) содержаніе въ дистиллатахъ изохолестриновыхъ дериватовъ (отношеніе къ реактиву Чугаева  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ). Подробности будутъ сообщены въ особомъ отчетѣ.

II. Нефть со Святого острова. Это изслѣдованіе, имѣющее въ виду главнымъ образомъ вопросы физико-химической геологіи, производится по порученію Геологическаго Комитета въ С.-Петербургѣ <sup>3)</sup>. Установлена общность происхожденія и генетическая связь этой нефти съ другими нефтями Бакинскаго района, а также съ другими нефтями на землѣ, т. е. углистые вещества, правое вращеніе погонновъ <sup>4)</sup> и содержаніе въ нихъ изохолестерина. Детали будутъ сообщены въ особой статьѣ.

Обѣ работы сдѣланы въ химико-бактеріологическомъ институтѣ д-ра М. Б. Вермеля въ Москвѣ.

III. Берекейская нефть. Установлена общность свойствъ этой нефти съ нефтями другихъ мѣсторожденій на землѣ, т. е. такъ наз. оптическая непрозрачность разбавленныхъ растворовъ самой нефти въ безцвѣтныхъ растворителяхъ, правое вращеніе дистиллатовъ (на воздухѣ и въ пустотѣ) и содержаніе холестериновъ въ тѣхъ изъ нихъ, которые кипятъ выше 200°. Подробности будутъ сообщены въ особой статьѣ.

Изслѣдованіе произведено по порученію Геологическаго Комитета въ С.-Петербургѣ. Академику Θεодос. Никол. Чернышеву и горному инженеру Дм. Вас. Голубятникову выражаю мою сердечную признательность за ихъ интересъ къ моимъ работамъ.

<sup>1)</sup> Вгляды эти я развилъ отчасти въ моей работѣ „Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte, (Braunschweig. Friedrich Vieweg und Sohn, 1906), а отчасти вытекающимъ отсюда вопросамъ будутъ посвящены особые статьи.

<sup>2)</sup> Еще 4 изслѣдуются.

<sup>3)</sup> По тому же порученію изслѣдуются нефти Берекейская и 8 нефтей изъ Баби-Эйбата.

<sup>4)</sup> Перегонка произведена частью на воздухѣ, частью въ пустотѣ.

Протоколъ 124-го Засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологіи и Этнографіи, происходившаго 12-го мая 1906 г.

Предсѣдательствуетъ А. П. Сабанѣевъ, предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 6 членовъ. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія.

Сообщенія:

Н. Д. Зелинскій и И. Ф. Гутта. 1. Новыя данныя къ вопросу объ изомеризаціи гексаметиленоваго ядра. 2. Объ изомерныхъ метилциклогексенахъ и объ метилциклогексанѣ.

Н. Д. Зелинскій и Г. Л. Стадниковъ. Къ вопросу о синтезѣ  $\alpha$ -амидокислотъ.

Н. Д. Зелинскій. 1. О диметилоктандиолѣ. 2. О кислотѣ эфирѣ адипиновой кислоты.

А. Е. Чичибабинъ. 1. О дифенил- $\gamma$ -пиридилкарбинолѣ. 2. По поводу сообщенія С. П. Реформатскаго.

Г. Л. Стадниковъ. О мѣдныхъ соляхъ фениламиноуксусной кислоты.

Секретарь Отдѣленія химіи Н. Курсановъ.

# Изъ химической лабораторіи Михайловской Артиллерійской Академіи.

## Разложеніе нитроклѣтчатки при температурахъ ниже воспламененія.

(Статья вторая).

А. В. Сапожникова.

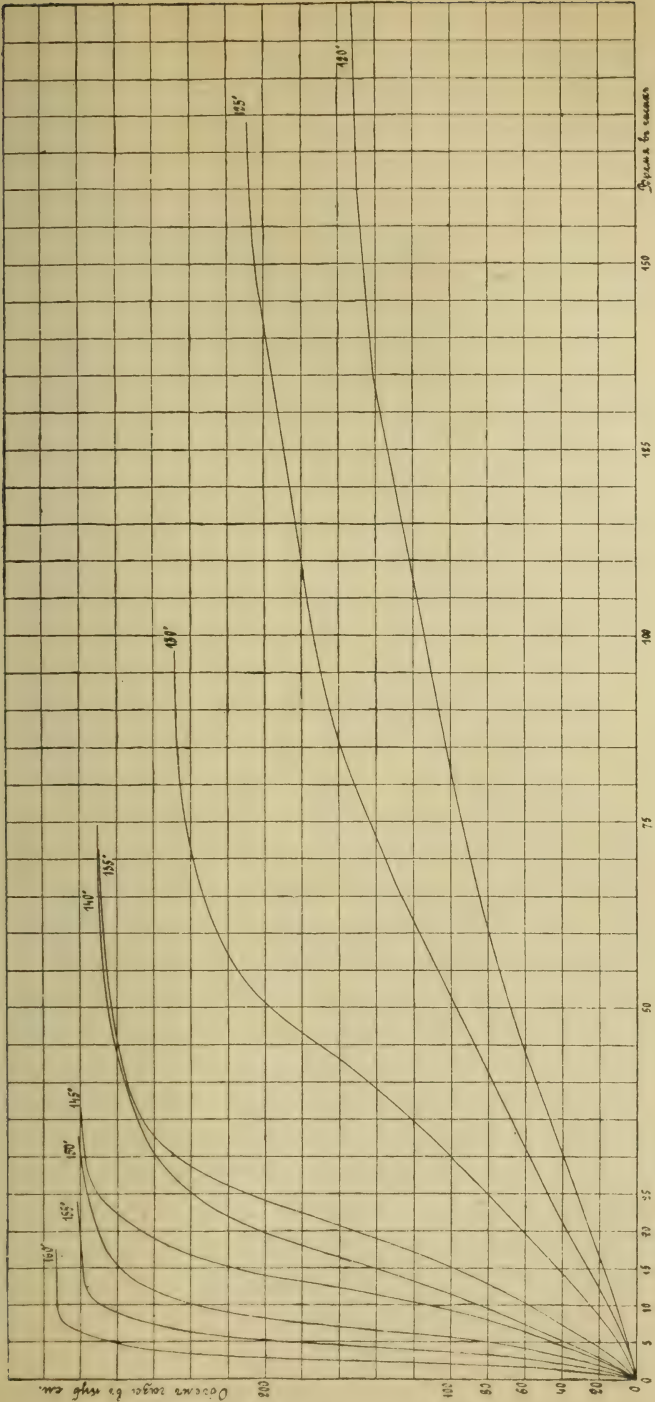
Исслѣдованіе этого вопроса въ примѣненіи къ нерастворимому, богатому азотомъ, пироксилину \*) показало, что при всѣхъ температурахъ отъ  $120^{\circ}$  до  $150^{\circ}$  онъ подвергается разложенію съ образованіемъ дѣлаго ряда газовъ и водяныхъ паровъ, превращаясь постепенно въ твердое вещество, которое хотя и содержитъ еще значительное количество кислорода, но къ дальнѣйшему разложенію не способно. При этомъ было выяснено, что въ этомъ промежуткѣ температуръ можно замѣтить двѣ рѣзко различающіяся зоны—отъ  $120^{\circ}$  до  $135^{\circ}$  и отъ  $135^{\circ}$  до  $150^{\circ}$ ; въ каждой изъ нихъ разложеніе идетъ по одному общему уравненію, и зависимость скорости реакціи разложенія отъ температуры выражается прямолинейной функціей вида  $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -a + bT$ . Съ переходомъ же изъ одной зоны въ другую рѣзко измѣняется какъ уравненіе разложенія, такъ и зависимость скорости разложенія отъ температуры.

Въ настоящее время мною закончено подобное же изслѣдованіе въ примѣненіи къ растворимому пироксилину съ 12% азота, который по химическому составу приближается, слѣдовательно, къ 9-азотной нитроклѣтчаткѣ  $C_{24}H_{31}(NO_3)_9O_{11}$ .

Методъ работы былъ тотъ же самый, что и для нерастворимаго пироксилина; навѣска нитроклѣтчатки (тщательно высушенной) около 0,25 грамма помещалась въ небольшой стеклянный приборчикъ и нагревалась при соотвѣтственной температурѣ въ особомъ электрическомъ термостатѣ. Образующіеся при этомъ газообразные продукты разложенія отводились въ газовую бюретку, наполненную ртутью, и объемъ измѣрялся черезъ опредѣленные промежутки времени, что давало возможность судить о скорости и всемъ ходѣ разло-

\*) Ж. Р. Х. О. 37 (1905).





Къ статъѣ А. В. Сапожникова.



женія. Когда выдѣленіе газовъ прекращалось, опытъ кончался; производя химическій анализъ собранныхъ газовъ и зная потерю вѣса нитроклѣтчатки при нагрѣваніи, можно найти составъ всѣхъ продуктовъ разложенія ея, а также и химическую реакцію разложенія.

Опыты производились при температурахъ отъ  $165^{\circ}$  до  $120^{\circ}$ ; полученные результаты приводятся въ слѣдующей таблицѣ.

Таблица 1.

Темпера- тура.	Объемъ га- зовъ на 1 граммъ, 0° и 760 мм.	Составъ газовъ въ % по объему.				Общая потеря вѣса.	tga	Время разло- женія.
		CO <sub>2</sub>	CO	NO	N <sub>2</sub>			
165°	—	9,9	8,6	46,9	34,6	Взрывъ послѣ 30 мин. нагрѣванія.		
160°	298 к. см.	28,8	17,15	36,5	17,55	70,6%	32	20 час.
155°	290 „	28,28	18,47	36,4	16,28	68,3%	16,35	21 „
150°	280 „	27,50	17,70	37,3	17,50	66%	11	30 „
145°	280 „	35,70	16,80	29,6	18,50	65%	6,5	45 „
140°	268 „	36,20	17,60	28	18,20	65%	3,5	72 „
135°	265 „	33,80	17,90	30,41	17,91	62%	2,7	50 „
130°	236 „	34,70	18,70	27	19,6	59,3%	1,32	102 „
125°	200 „	32,30	20	22,5	24,2	55,6%	0,485	143 „
120°	156,5 „	30,2	17,4	21,4	31	48,6%	0,275	308 „

Ходъ разложенія нитроклѣтчатки при каждой температурѣ выражается соотвѣстственными кривыми (табл. XIX), которыя представляютъ собою зависимость объема выдѣлившихся газовъ отъ времени нагрѣванія, для 1 грамма нитроклѣтчатки (безъ приведенія объема къ нормальнымъ условіямъ).

Въ отношеніи приведенныхъ выше опытныхъ данныхъ по разложенію растворимаго пироксилина можно замѣтить слѣдующее.

Подобно тому, какъ для нерастворимаго пироксилина, здѣсь наблюдается существованіе нѣкоторой предѣльной температуры, лежащей около  $160^{\circ}$ , ниже которой нитроклѣтчатка разлагается подъ вліяніемъ нагрѣванія совершенно спокойно, съ той или другой скоростью выдѣляя газообразные продукты указаннаго состава и воду; при переходѣ же за этотъ предѣлъ, на примѣръ, до  $165^{\circ}$ , вначалѣ

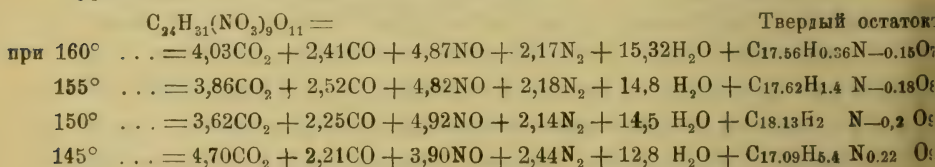


разложение идетъ спокойно и равномернo, но уже черезъ 30—40 минутъ реакція сама собой ускоряется, въ продуктахъ разложения появляются бурные пары вышшихъ окисловъ азота и наконецъ происходитъ полный взрывъ. Указанный въ таблицѣ составъ газовъ соотвѣтствуетъ небольшому объему ихъ, собранному до взрыва; не трудно видѣть, что, если качественный составъ газовъ тотъ же самый, что при болѣе низкихъ температурахъ, количественный составъ ихъ совершенно иной.

Разсматривая данныя въ предѣлахъ отъ  $160^{\circ}$  до  $120^{\circ}$ , мы видимъ, что степень разложения ( $\%$  потери вѣса) и объемъ выдѣлившихся газовъ по мѣрѣ пониженія температуры постепенно уменьшаются. Что касается состава газовъ, то отъ  $160^{\circ}$  до  $150^{\circ}$  объемная пропорція ихъ почти совершенно не измѣняется; при переходѣ отъ  $150^{\circ}$  къ  $145^{\circ}$  составъ газовъ рѣзко измѣняется, но только въ отношеніи содержанія углекислаго газа  $\text{CO}_2$  и окиси азота  $\text{NO}$ , при чемъ относительное содержаніе перваго изъ нихъ съ  $28\%$  возрастаетъ до  $35\%$ — $36\%$ , количество же окиси азота наоборотъ падаетъ съ  $37\%$  до  $28\%$ — $29\%$ . Затѣмъ въ предѣлахъ  $145^{\circ}$ — $130^{\circ}$  составъ газовъ остается опять почти безъ измѣненія и только при дальнѣйшемъ пониженіи температуры до  $125^{\circ}$ — $120^{\circ}$  онъ начинаетъ замѣтно измѣняться и притомъ въ отношеніи всѣхъ его составныхъ частей.

Такимъ образомъ въ этихъ предѣлахъ  $160^{\circ}$ — $120^{\circ}$  съ измѣненіемъ температуры не наблюдается какого-нибудь непрерывнаго, строго послѣдовательнаго измѣненія въ разложеніи растворимаго пироксилина, и можно отмѣтить три самостоятельныя зоны:  $160^{\circ}$ — $150^{\circ}$ ,  $145^{\circ}$ — $130^{\circ}$  и при температурахъ  $125^{\circ}$  и ниже, при чемъ каждой изъ нихъ принадлежитъ свой особенный характеръ разложения. Ниже мы увидимъ, что явленіе это вполне подтверждается также въ отношеніи скорости реакціи разложения.

Пользуясь разсматриваемыми опытными данными, не трудно составить химическое уравненіе разложения растворимаго пироксилина при различныхъ температурахъ, при чемъ для простоты онъ принимается точно за 9-азотную нитроклѣтчатку  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}(\text{NO}_3)_9\text{O}_{11}$ ; уравненія эти и приводятся ниже:



Твердый остатокъ.

140°	...	= 4,56CO <sub>2</sub> + 2,22CO + 3,54NO + 2,30N <sub>2</sub> + 13,9 H <sub>2</sub> O + C <sub>17.22</sub> H <sub>3.2</sub> N <sub>0.86</sub> O <sub>8.22</sub>
135°	...	= 4,21CO <sub>2</sub> + 2,23CO + 3,79NO + 2,24N <sub>2</sub> + 12,7 H <sub>2</sub> O + C <sub>17.56</sub> H <sub>5.6</sub> N <sub>1.73</sub> O <sub>10.86</sub>
130°	...	= 3,94CO <sub>2</sub> + 2,09CO + 3 NO + 2,18N <sub>2</sub> + 13,4 H <sub>2</sub> O + C <sub>17.4</sub> H <sub>4.2</sub> N <sub>1.64</sub> O
125°	...	= 2,88CO <sub>2</sub> + 1,78CO + 2,01NO + 2,16N <sub>2</sub> + 15,1 H <sub>2</sub> O + C <sub>19.3</sub> H <sub>0.8</sub> N <sub>2.67</sub> O <sub>13.33</sub>
120°	...	= 2,22CO <sub>2</sub> + 1,28CO + 1,58NO + 2,22N <sub>2</sub> + 14,9 H <sub>2</sub> O + C <sub>21.5</sub> H <sub>1.2</sub> N <sub>2.98</sub> O <sub>15.30</sub>

Сопоставляя между собою эти реакціи, въ которыхъ, кромѣ состава газовъ, мы получаемъ еще понятіе объ относительномъ содержаніи въ продуктахъ разложенія воды и о химическомъ составѣ твердаго остатка, мы приходимъ къ тѣмъ же заключеніямъ о существованіи нѣсколькихъ отдѣльныхъ зонъ температуръ, съ особымъ въ каждой изъ нихъ характеромъ разложенія. Первая зона 160°—150° характеризуется тѣмъ, что нитроклѣтчатка при разложеніи теряетъ весь содержащийся въ ней азотъ и значительную часть водорода, вслѣдствіе чего содержаніе окиси азота и воды въ продуктахъ разложенія повышенное. Въ зонѣ 145°—130° выдѣленіе азота изъ нитроклѣтчатки уже не такое полное, и вмѣстѣ съ тѣмъ относительное содержаніе окиси азота понижается почти на цѣлую молекулу; то же самое можно сказать относительно водорода и воды. Наконецъ, въ третьей зонѣ температуръ 125° и ниже замѣчается постепенно уменьшеніе всѣхъ газообразныхъ продуктовъ разложенія, хотя содержаніе воды остается очень высокимъ и вмѣстѣ съ тѣмъ твердый остатокъ постепенно обогащается въ отношеніи углерода и кислорода.

Нужно замѣтить вообще, что внѣшній видъ твердаго остатка отъ разложенія нитроклѣтчатки сильно измѣняется въ зависимости отъ температуръ нагрѣванія. При температурахъ высокихъ остатокъ имѣетъ видъ темно-бурой, даже черной спекшейся массы и имѣетъ небольшой объемъ; при низкихъ же температурахъ онъ получаетъ видъ зернистаго рыхлаго порошка, окрашеннаго все въ болѣе и болѣе свѣтлые цвѣта съ желтовато-бурымъ оттѣнкомъ.

Переходя къ вопросу о скорости реакціи разложенія растворимаго пироксилина и ея зависимости отъ температуры, мы можемъ воспользоваться тѣмъ же самымъ методомъ, какой примѣнялся уже для нерастворимаго пироксилина. Для этой цѣли въ діаграммѣ нарастанія объема газовъ (табл. XIX) для той или другой температуры отмѣчается прямолинейный участокъ, въ которомъ существуетъ пропорціональность между приращеніями объема газовъ и временемъ, и вычисляется тангенсъ угла  $\alpha$ , который составляетъ діаграмма съ горизонтальной осью координатъ; эта величина, выра-

жающая собою въ сущности отношеніе  $\left( \frac{\text{приращеніе объема } \Delta v}{\text{приращеніе времени } \Delta t} \right)$ , и можетъ быть принята за мѣру скорости реакціи разложенія. Въ предпослѣднемъ столбцѣ приведенной выше таблицы опытныхъ данныхъ и имѣются именно эти величины  $\text{tg} \alpha$ .

Сопоставляя ихъ между собою, не трудно придти къ качествен-

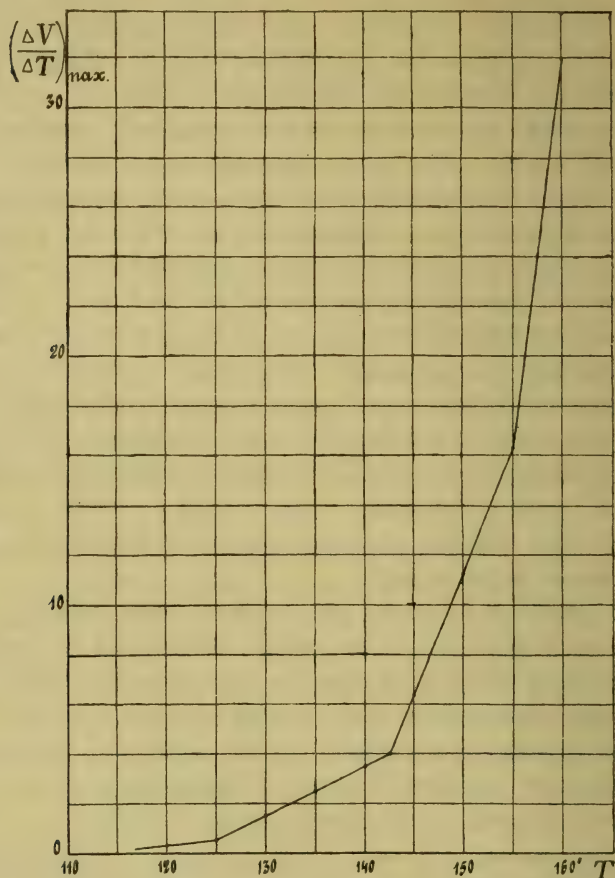


Рис. 1.

ному выводу, что съ сниженіемъ температуры скорость реакціи разложенія растворимаго пироксилина замѣтно падаетъ. Для болѣе же точнаго количественнаго сравненія скоростей разложенія при различныхъ температурахъ, удобнѣе выразить графически зависимость ихъ отъ температуры нагреванія (рис. 1). Въ этой діаграммѣ по горизонтальной оси измѣряются температуры, а по вертикальной



соотвѣтственныя величины  $\lg x$ . Разсматривая ее, мы приходимъ къ слѣдующему заключенію. Зависимость скорости разложенія отъ температуры не выражается ни прямой линіей, ни одной непрерывной кривой, и подобно тому, какъ это было въ случаѣ нерастворимаго пироксилина, въ этой діаграммѣ можно отмѣтить нѣсколько отдѣльныхъ участковъ, приближающихся каждый въ отдѣльности къ прямой; съ увѣренностью можно сказать по крайней мѣрѣ о двухъ участкахъ: отъ  $125^\circ$  до  $140^\circ$  и отъ  $145^\circ$  до  $155^\circ$ . Для температуръ ниже  $125^\circ$  и выше  $155^\circ$  трудно сказать что-нибудь опредѣленное, кромѣ того, что съ пониженіемъ температуры за  $125^\circ$  и съ повышеніемъ ея за  $155^\circ$  въ каждомъ случаѣ начинается, повидимому, новый участокъ діаграммы, дальнѣйшее развитіе которой требуетъ новыхъ опытныхъ данныхъ, добываемыхъ при этихъ температурахъ съ нѣкоторыми затрудненіями; при температурахъ ниже  $120^\circ$  разложеніе идетъ слишкомъ медленно, температура же  $160^\circ$  лежитъ уже слишкомъ близко къ предѣльной, при которой начинается, повидимому, новый характеръ разложенія, граничащій съ воспламененіемъ и взрывомъ.

Что касается обоихъ промежуточныхъ участковъ разсматриваемой діаграммы, то въ каждомъ изъ нихъ зависимость скорости реакціи разложенія отъ температуры можетъ быть выражена линейными уравненіями такого вида:

$$125^\circ - 140^\circ \dots \dots \lg x = \left( \frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_{\max.} = -24,6 + 0,201t.$$

$$145^\circ - 155^\circ \dots \dots \lg x = \left( \frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_{\max.} = -136,5 + 0,985t.$$

Рѣшая эти уравненія совмѣстно, мы находимъ точку пересѣченія этихъ двухъ прямыхъ при температурѣ около  $143^\circ$ , которая и будетъ слѣдовательно служить предѣломъ между двумя разсматриваемыми участками температуръ; другими словами, при переходѣ черезъ этотъ предѣлъ, какъ въ томъ, такъ и въ другомъ направленіи, будетъ замѣчаться рѣзкое измѣненіе въ скорости реакціи разложенія растворимаго пироксилина. Подобно тому, какъ это было замѣчено для нерастворимаго пироксилина, эта предѣльная температура не можетъ имѣть абсолютнаго значенія, и знаніе ея важно въ томъ только отношеніи, что и при изученіи вопроса о скорости реакціи разложенія растворимаго пироксилина: мы убѣждаемся, что явленіе это не связано какой-нибудь непрерывной функціей съ температурой и въ общемъ носить еще болѣе сложный характеръ, чѣмъ для нерастворимаго пироксилина. На это обсто-

ятельство нужно, разумѣется, обращать серьезное вниманіе при выборѣ температуръ для испытанія, химической стойкости того или другого вида нитроклѣтчатки посредствомъ нагрѣванія.

Въ настоящее время мною производится уже дальнѣйшее изслѣдованіе тѣмъ же способомъ вопроса о влияніи на разложеніе нитроклѣтчатки различныхъ постороннихъ примѣсей, а также вопроса о зависимости характера разложенія нитроклѣтчатки въ этихъ условіяхъ отъ ея химическаго состава и степени нитраціи.

## Къ теоріи нитраціи клѣтчатки.

А. Сапожникова.

Изслѣдованіе давленія паровъ и другихъ физико-химическихъ свойствъ смѣсей азотной и сѣрной кислотъ привело къ тому заключенію, что находящаяся въ этихъ смѣсяхъ вода распредѣляется между обѣими кислотами, въ зависимости отъ ихъ относительной массы, по нѣкоторому опредѣленному закону; при этомъ, если исходить изъ азотной кислоты съ той или другой примѣсью воды и прибавлять къ ней постепенно возрастающія количества сѣрной кислоты, давленіе паровъ азотной кислоты постепенно возрастаетъ до тѣхъ поръ, пока система не получитъ состава —  $\text{HNO}_3 + n(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Въ этой точкѣ давленіе паровъ  $\text{HNO}_3$  достигаетъ своего максимальнаго значенія и вмѣстѣ съ тѣмъ дѣлается тождественнымъ съ тѣмъ, какое должна имѣть чистая, безводная кислота  $\text{HNO}_3$ , смѣшанная въ той же пропорціи съ химически чистой сѣрной кислотой. При дальнѣйшемъ увеличеніи относительной массы сѣрной кислоты, давленіе паровъ  $\text{HNO}_3$  естественно падаетъ, довольно близко слѣдуя закону Генри <sup>1)</sup>.

Такимъ образомъ, вводя въ азотную кислоту съ тѣмъ или другимъ содержаніемъ воды соотвѣтственное количество сѣрной кислоты, мы имѣемъ возможность въ широкихъ предѣлахъ измѣнять природу этой кислотной смѣси, освобождая азотную кислоту въ той или другой мѣрѣ отъ связанной съ ней воды; вмѣстѣ съ тѣмъ должна рѣзко измѣняться реакціонная способность находящейся въ смѣси азотной кислоты въ отношеніи нитраціи клѣтчатки и было естественно ожидать тѣсной связи между давленіемъ паровъ азотной кислоты въ различныхъ смѣсяхъ ея съ сѣрной кислотой и

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. Томы 35, 36 и 37.

природой получаемыхъ на нихъ видовъ нитроклѣтчатки. Для проверки этого положенія былъ приготовленъ рядъ нитроклѣтчатокъ изъ тѣхъ же кислотныхъ смѣсяхъ, которыя служили для изученія образованія паровъ азотной кислоты уд. вѣса 1,52, 1,48 и 1,4 и сѣрной кислоты уд. вѣса 1,84; работа нитраціи производилась обычными приемами при отношеніи клѣтчатки (вата) и кислотной смѣси 1:100, при чемъ полученные продукты тщательно промывались и испытывались на содержаніе азота и растворимость въ нитро-эфирной смѣси. Полученныя опытыя данныя приводятся въ слѣдующихъ таблицахъ.

1. Азотная кислота уд. вѣса 1,52.

Составъ смѣси въ % вѣс.		Давленіе паровъ HNO <sub>3</sub>	Содержаніе въ н. к. N%	Раствори- мость.
Азотн. кисл.	Сѣрн. кисл.			
100	0	46,2 м./м.	12,06	полная р.
90,05	9,95	40,80	13,35	нераствор.
81,21	18,79	40,87	13,17	„
70,06	29,94	39,10	13,20	„
60,24	39,76	34,48	13,36	„
50,28	49,72	30,30	13,27	„
40,10	59,90	25,30	13,36	„
30,20	69,80	19,38	13,28	„
20,23	79,77	12,50	12,94	мало р.

2. Азотная кислота уд. в. 1,48.

Азотная кислота въ % по вѣсу.	Сѣрная кислота въ % по вѣсу.	Составъ смѣси въ % вѣс.			Давл. пар. въ мм.	Содерж. N%	Раствори- мость.
		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O			
100	0	85,2	—	14,8	16,64	9,05	—
90	10	76,67	10	13,33	26,80	10,85	полная.
79,68	20,32	67,87	20,32	11,81	31,30	12,13	*)
75	25	64,0	25	11,0	32,40	12,40	96,25%
72	28	61,2	28	10,8	33,10	12,69	89,16%
70	30	59,5	30	10,5	33,60	12,80	57,47%
68	32	57,8	32	10,2	33,70	13,15	10,76%
60	40	51,04	40	8,96	34,12	13,41	6,4%
50	50	42,60	50	7,40	31,16	13,17	4,8%
39,25	60,75	33,44	60,75	5,81	20,88	13,15	4,5%
30,23	69,77	25,75	69,77	4,48	18,20	12,82	4,7%
20,07	79,93	17,10	79,93	2,97	8,40	12,57	12 %
15	85	12,8	85	2,20	6,0	12,24	18,1%

\*) Нитропродуктъ подходитъ къ типу пироколлодія—сразу таетъ въ растворѣ безъ предварительнаго разбуханія и нацѣло растворяется.



## 3) Азотная кислота уд. вѣса 1,4.

Азотная кислота въ % вѣса.	Стрная кислота въ % вѣса.	Составъ HNO <sub>3</sub>	смѣси въ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	вѣс. % H <sub>2</sub> O	Давл. пар. HNO <sub>3</sub> въ мм.	Содерж. N %	Раство- римость.
100	0	65,30	—	34,70	1,9	1,46%	—
69,9	30,10	45,64	30,10	24,26	9,85	7,07	нераст.
60	40	39,22	39,94	20,84	15,35	10,25	полная.
50,27	49,73	32,83	49,73	17,44	20,81	12,20	*)
42,55	57,45	27,78	57,45	14,77	23,37	13,2	нераст.
39,84	60,16	26,01	60,16	13,83	23,43	13,17	,
30	70	19,61	70	10,39	16,70	13,09	,
20,16	79,84	13,16	79,84	7,0	8,94	12,16	неполная.

Для большей наглядности тѣже данныя представлены далѣе графически (рис. 1), причемъ сплошныя линіи представляютъ зависимость давленія паровъ HNO<sub>3</sub> отъ состава кислотной смѣси, а пунктирныя—содержаніе азота въ получаемыхъ нитроклѣтчаткахъ.

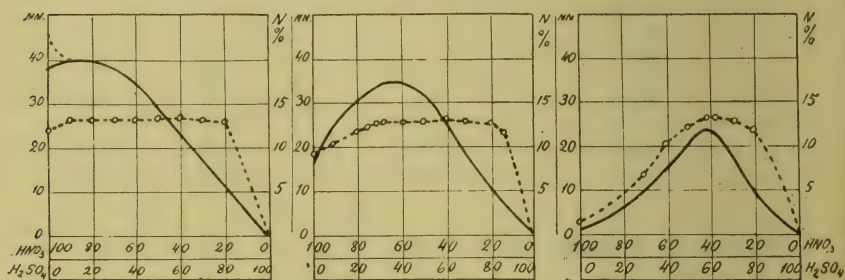


Рис. 1.

Разсматривая эти діаграммы, мы находимъ между ними значительное сходство и вмѣстѣ съ тѣмъ во всѣхъ трехъ случаяхъ наблюдается большой параллелизмъ между измѣненіемъ давленія паровъ HNO<sub>3</sub> и степенью нитраціи получаемыхъ нитропродуктовъ. Такъ, напримѣръ, на чистой азотной кислотѣ уд. вѣса 1,52 (около 97% HNO<sub>3</sub>, 2% H<sub>2</sub>O и 1% окисловъ азота) получались нитроклѣтчатки всего съ 12,06% N. Давленіе паровъ этой крѣпкой кислоты (см. таблицу) получилось слишкомъ высокимъ благодаря присутствію въ ней окисловъ азота и въ дѣйствительности должно быть принято не болѣе 37—38 мм.; прибавка къ ней около 10% крѣпкой, стрной кислоты повидимому уменьшаетъ давленіе паровъ, но зависитъ это главнымъ образомъ отъ превращенія вышихъ оки-

\*) Относится тоже къ типу пироколлодія.

ловъ азота въ нелетучую нитрозосѣрную кислоту и давленіе паровъ самой азотной кислоты должно наоборотъ немного повыситься (по аналогіи съ болѣе слабыми кислотами), какъ это и показано на діаграммѣ. вмѣстѣ съ тѣмъ поднимается и степень нитраціи, остигая 13,35% азота съ образованіемъ обыкновеннаго нерастворимаго пироксилина. Дальнѣйшая прибавка сѣрной кислоты вплоть до содержанія ея около 70% никакого вліянія на нитрацію не оказываетъ и получается одинъ и тотъ же нерастворимый пироксилинъ съ 13,2—13,36%N; только при содержаніи около 80% сѣрной кислоты получается небольшое уменьшеніе въ содержаніи азота (12,94%), а далѣе еще нитрація дѣлается невозможной, такъ какъ клѣтчатка при погруженіи въ кислотную смѣсь изъ 10% азотной кислоты и 90% сѣрной кислоты растворяется въ ней безъ остатка и если даже вылить полученный растворъ въ холодную воду, собрать замѣтное количество какого нибудь твердаго нитропродукта не удается.

Переходя къ кислотамъ уд. вѣса 1,48 и 1,4, мы видимъ, что въ чистомъ состояніи первая изъ нихъ даетъ нитроклѣтчатку съ 0,05% азота, а вторая—совершенно недонитрованный продуктъ, въ содержаніемъ всего только 1,4%N. По мѣрѣ прибавленія къ нимъ сѣрной кислоты, степень нитраціи клѣтчатки быстро поднимается и при томъ составѣ кислотной смѣси, гдѣ получается максимумъ давленія паровъ  $\text{HNO}_3$ , нитроклѣтчатка достигаетъ высшаго предѣла нитраціи—нерастворимаго пироксилина съ 13,2—13,4%N; при дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія сѣрной кислоты, не смотря на то, что давленіе паровъ  $\text{HNO}_3$  замѣтно падаетъ, нѣкоторое время получается все тотъ же самый нерастворимый пироксилинъ и уже только при содержаніи сѣрной кислоты около 80% степень нитраціи начинаетъ падать. Такимъ образомъ природа нитроклѣтчатки оказывается въ лѣвой части діаграммъ (смѣси, бѣдныхъ сѣрной кислотой) тѣсно связанной съ давленіемъ паровъ  $\text{HNO}_3$ , что можно объяснить такъ. При недостаточномъ содержаніи сѣрной кислоты въ смѣси, азотная кислота остается связанной съ нѣкоторымъ количествомъ гидратной воды, вслѣдствіе чего нитраціонная способность ея очень слаба; прибавляя постепенно сѣрную кислоту, мы все болѣе и болѣе освобождаемъ азотную кислоту отъ воды и вмѣстѣ съ тѣмъ повышается степень нитраціи, которая достигаетъ своего высшаго предѣла тамъ, гдѣ азотная кислота приходитъ въ состояніе свободнаго моногидрата  $\text{HNO}_3$ , а вся вода уходитъ на гидратацию сѣрной кислоты. Какъ уже было выяснено при изслѣ-

дованіи давленія паровъ, моментъ этотъ совпадаетъ съ составомъ кислотной смѣси вида  $\text{HNO}_3 + n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. е. когда молекулярное отношеніе сѣрной кислоты и воды въ нитраціонной смѣси будетъ одинаковое.

Переходя къ правой части разсматриваемыхъ діаграммъ, мы видимъ, что не смотря на увеличеніе относительной массы сѣрной кислоты и связанное съ этимъ пониженіе давленія паровъ  $\text{HNO}_3$ , количество азота въ получаемыхъ нитропродуктахъ нѣкоторое время удерживается на томъ же высокомъ уровнѣ—нерастворимаго пироксилина. Это обстоятельство ясно указываетъ, что важнѣйшимъ условіемъ образованія высоконитрованныхъ продуктовъ клѣтчатки является состояніе азотной кислоты въ смѣси въ видѣ свободного моногидрата  $\text{HNO}_3$ , между тѣмъ какъ относительное содержаніе ея тамъ играетъ второстепенное значеніе. И уже только тогда, когда концентрація азотной кислоты становится очень незначительной, а отчасти возможна дегидратация ея на счетъ большой массы сѣрной кислоты (съ превращеніемъ въ  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), степень нитраціи получаемыхъ продуктовъ должна, естественно, быстро падать.

Въ примѣненіи къ той же области полученія высшей степени нитраціи интересно было выяснить, не можетъ ли оказать какое нибудь вліяніе еще температура кислотной смѣси. Рядъ специальныхъ опытовъ нитраціи далъ въ этомъ отношеніи слѣдующіе результаты:

Составъ кислотной смѣси: 34%  $\text{HNO}_3 + 61\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Время нитраціи—12 часовъ.

Отношеніе вѣса клѣтчатки къ вѣсу кислотной смѣси—1:100.

Температура:  $+40^\circ$   $+30^\circ$   $+18^\circ$   $0^\circ$   $-18^\circ$ .

% содерж. азота: 13,19% 13,2% 13,1% 13,33% 13,27%.

Изъ этихъ опытовъ видно, что въ этой области образованія высшаго нитропродукта и температура никакого значенія не имѣетъ, такъ какъ содержаніе азота колеблется въ узкихъ предѣлахъ, что совершенно согласуется съ опытами Лунге и Беби <sup>1)</sup>.

Какъ извѣстно, Брюлей <sup>2)</sup> въ своихъ опытахъ по нитраціи клѣтчатки установилъ существованіе особой зоны нерастворимаго пироксилина съ опредѣленными данными въ отношеніи состава кислотныхъ смѣсей, необходимыхъ для полученія этого продукта.

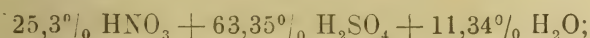
<sup>1)</sup> Zeit. angew. Chemie. 1901. № 20, 21, 22, 23.

<sup>2)</sup> Memor. poudr. Salpêtr. 1895—1896.

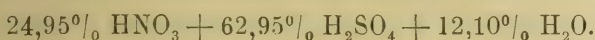


Гастоящее изслѣдованіе даетъ теоретическое объясненіе существованію такой зоны.

Но въ противоположность наблюденіямъ Лунге и Беби <sup>1)</sup> во всей этой области мнѣ ни разу не удалось получить нитроклѣтчатки съ содержаніемъ азота болѣе 13,4% и степень нитраціи для всѣхъ образчиковъ полученнаго въ этихъ опытахъ нерастворимаго пироксинна колеблется въ такихъ узкихъ предѣлахъ, что въ указанныхъ условіяхъ работы ожидать нитроклѣтчатки съ еще большимъ содержаніемъ азота нѣтъ никакого основанія. Разсматривая составъ нитраціонныхъ смѣсей, на которыхъ Лунге и Беби получили наиболѣе высоконитрованные продукты, мы находимъ въ нихъ довольно высокое содержаніе воды; такъ, напримѣръ нитроклѣтчатка съ 13,92% азота была получена на смѣси:



точно также нитроклѣтчатка съ 13,83% азота—на смѣси состава



И какъ это на первый взглядъ ни странно, но это обстоятельство является видимо очень важнымъ для достиженія такой высокой степени нитраціи, при чемъ роль воды здѣсь двоякая. Съ одной стороны, какъ это было выяснено мною еще ранѣе <sup>2)</sup>, такая значительная примѣсь воды необходимо для того, чтобы въ нитраціонную смѣсь можно было ввести большую относительную массу сѣрной кислоты, избѣгая при этомъ дегидратации азотной кислоты въ превращеніемъ ея отчасти въ азотный ангидридъ. Съ другой стороны, какъ это установлено проф. Вилемъ, увеличеніе содержанія воды въ нитраціонной смѣси значительно повышаетъ стойкость получаемой нитроклѣтчатки, а слѣдовательно и прочность ея при этихъ работахъ по промывкѣ полученнаго нитропродукта, во время которыхъ малостойкая нитроклѣтчатка можетъ подвергнуться частичному разложенію и потерять часть азота.

Такимъ образомъ, стремленіе вести нитрацію на возможно болѣе безводной нитраціонной смѣси, въ цѣляхъ полученія наибольшей степени нитраціи клѣтчатки, едва ли основательно и задача эта можетъ быть скорѣе всего рѣшена на одной изъ комбинацій того же рода, при которой въ тройной системѣ азотной и сѣрной кислотъ съ водою получается наиболѣе высокое давленіе паровъ,

<sup>1)</sup> Тамъ же.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 36.

т. е. при соотношеніи  $\text{HNO}_3 + n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , но при нѣкоторой наиболѣе выгодной величинѣ  $n$ ; такъ обѣ указанныя выше кислотныя смѣси изъ опытовъ Лунге и Беби приближаются къ составу— $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Съ цѣлью провѣрки этого предположенія мною производятся въ настоящее время спеціальныя опыты съ цѣлымъ рядомъ смѣсей указаннаго строенія, съ различнымъ относительнымъ содержаніемъ воды; но является-ли высшимъ предѣломъ нитраціи клѣтчатки именно соединеніе  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}(\text{NO}_3)_{12}\text{O}_8$ , я считаю пока еще не доказаннымъ.

При обсужденіи вопроса объ образованіи другихъ низкихъ ступеней нитраціи клѣтчатки, я считаю интереснымъ выяснить предварительно условія образованія наиболѣе низкаго предѣла нитраціи клѣтчатки, каковымъ по мнѣнію Эдера и Вьеля является четырехазотная клѣтчатка  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}(\text{NO}_3)_4\text{O}_{16}$ ; основаніемъ для этого могутъ служить опытные данныя Вьеля по нитраціи клѣтчатки одной азотной кислотой различной крѣпости <sup>1)</sup> въ связи съ моими данными по давленію паровъ азотной кислоты въ данныхъ растворахъ <sup>2)</sup>.

Въ указанномъ изслѣдованіи Вьеля, при нитраціи клѣтчатки чистой азотной кислотой уд. вѣса 1,502, получилась нитроклѣтчатка съ 12,65% азота, которая приближается къ 10-азотной— $\text{C}_{24}\text{H}_{30}(\text{NO}_3)_{10}\text{O}_{10}$ .

По мѣрѣ разбавленія этой кислоты водою степень нитраціи очень быстро падаетъ и уже при составѣ кислоты (77,28%  $\text{HNO}_3 + 22,72\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) получается низшій, предѣльный продуктъ въ видѣ четырехазотной нитроклѣтчатки  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}(\text{NO}_3)_4\text{O}_{16}$ ; далѣе нитрація дѣлается вообще невозможной, такъ какъ подъ влияніемъ еще болѣе слабыхъ кислотъ получается продуктъ съ большимъ содержаніемъ неизмѣняемаго хлопка, что совершенно подтверждается приведеннымъ выше опытомъ нитраціи азотной кислотой уд. вѣса 1,4, когда получился продуктъ всего съ 1,46% азота.\*

При изслѣдованіи давленія паровъ азотной кислоты въ водныхъ растворахъ мною было найдено, что какъ разъ въ томъ же промежуткѣ, отъ азотной кислоты уд. вѣса 1,52 до раствора съ 70—75%  $\text{HNO}_3$ , происходитъ рѣзкое паденіе давленія паровъ  $\text{HNO}_3$  (съ 46 мм. до 9,4 мм.); а при содержаніи азотной кислоты около 65% давленіе паровъ дѣлается ничтожно малымъ и не превосходитъ 2 мм. Сопоставляя эти результаты и выражая составъ этого предѣль-

<sup>1)</sup> Memor. poudr. salp. 2, 212.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 37.

о раствора азотной кислоты въ частичномъ отношеніи, мы видимъ, что онъ близокъ къ одноводному гидрату  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (70%  $\text{HNO}_3 + 22,3\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ); при этомъ невольно напрашивается въѣзаніе, что гидратъ этотъ представляетъ ничто иное, какъ азотную кислоту  $\text{H}_3\text{NO}_4$ , къ природѣ которой и можно отнести указанныя выше свойства—малое давленіе паровъ и вмѣстѣ съ тѣмъ неспособность къ реакціи нитраціи клѣтчатки.

Такимъ образомъ высшій предѣлъ нитраціи клѣтчатки достигъ тогда, когда къ моменту наступленія равновѣсія между образовавшимся азотнымъ эфиромъ ея и нитраціонной смѣсью удается сохранить азотную кислоту въ видѣ безводнаго соединенія  $\text{HNO}_3$ ; низшій же предѣлъ соотвѣтствуетъ точно также одноводному гидрату  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разсматривая съ этой точки зрѣнія вопросъ объ образованіи всѣхъ промежуточныхъ ступеней нитраціи ( $\text{NO}_2$ )<sub>5</sub> до ( $\text{NO}_2$ )<sub>11</sub>, мы приходимъ, въ сущности, къ довольно трудной задачѣ опредѣленія того, въ какомъ состояніи находится азотная кислота, когда примѣсь воды въ ней соотвѣтствуетъ промежуточной пропорціи между  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , тѣмъ болѣе, что предполагать въ этихъ предѣлахъ еще какіе нибудь новые гидраты въ никакого основанія. Если же допустить, что въ нитраціонной смѣси азотная кислота только и можетъ находиться въ этихъ двухъ состояніяхъ, я не вижу другого средства объяснить образованіе перопродукта съ преобладаніемъ въ его составѣ той или другой степени нитраціи, кромѣ допущенія, что у самой клѣтчатки существуетъ способность къ образованію преимущественно того или другого азотнаго эфира въ зависимости отъ соотношенія формъ  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  въ нитраціонной смѣси, которое устанавливается въ ней подъ влияніемъ сѣрной кислоты. Но это предположеніе не исключаетъ возможности образованія тѣхъ же промежуточныхъ ступеней нитраціи почти при полномъ отсутствіи въ смѣси воды, если только относительное содержаніе сѣрной кислоты очень мало; такъ что въ этомъ отношеніи большое влияніе можетъ оказывать и прямо относительная пропорція азотной кислоты, при чемъ она уже вся нацѣло находится въ видѣ свободнаго соединенія  $\text{HNO}_3$ . Все это убѣждаетъ насъ, что вопросъ объ образованіи промежуточныхъ ступеней нитраціи клѣтчатки въ теоретическомъ отношеніи отличается большою сложностью и не смотря на то, что мы уже обладаемъ нѣкоторыми практическими правилами для приготовленія растворимыхъ видовъ пироксилина высокой степени нитраціи, дать имъ полное теоретическое толкованіе пока еще



затруднительно. Нѣкотораго освѣщенія всего этого вопроса можно ожидать отъ дальнѣйшаго изслѣдованія физико-химическихъ свойствъ тройной системы изъ  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но при большемъ относительномъ содержаніи воды, чѣмъ это было до сихъ поръ, что въ настоящее время и производится мною.

Въ работѣ по нитраціи и анализу нитроклѣтчатокъ принимали участіе лаборанты Кашинъ и Карповъ.

Изъ химической лабораторіи Костромского Промышленнаго  
Училища имени Ѳ. В. Чижова.

### Опытъ конденсаціи ацетоуксуснаго эфира и формалина въ присутствіи ѣдкаго натра.

(Предварительное сообщеніе).

Е. И. Орлова.

Исходными матеріалами служатъ: ацетоуксусный эфиръ, формалинъ съ содержаніемъ 38,9%  $\text{CH}_2\text{O}$  и растворъ ѣдкаго натра (1 ч.  $\text{NaOH}$  на 2 ч. воды).

Къ раствору 12 гр.  $\text{NaOH}$  въ 24 гр. воды прибавляю при охлажденіи 39 гр. ацетоуксуснаго эфира  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Образуется творожистая бѣлая масса, затвердѣвающая при охлажденіи. Истираю ее въ ступкѣ въ кашку и прибавляю къ ней мало-по-малу 23 гр. формалина (съ 38,9 %  $\text{CH}_2\text{O}$ ) при одновременномъ растираніи; наблюдается разогрѣваніе. Получается совершенно однородная желтоватая густая жидкость. Переливаю ее изъ ступки въ стаканъ и споласкиваю стаканъ 24 граммами воды; помѣщаю стаканъ для нагрѣванія въ водяную баню; при нагрѣваніи однородность жидкости нарушается и на днѣ стакана собирается желтоватый кристаллическій осадокъ; растворъ кипитъ (отъ выдѣленія  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). По окончаніи нагрѣванія, продолжающагося около 2 часовъ, изъ жидкости выкристаллизовывается густая кашка кристалловъ. Для отфильтровыванія, продуктъ реакціи разбавляю метиловымъ спиртомъ (95° по Тр.), а кристаллическій осадокъ откидываю на фильтръ; промываю кристаллы спиртомъ. По изслѣдованіи, эти кристаллы оказались содою.

Спиртовый же фильтратъ нагрѣваю на водяной банѣ для отгонки спирта. Въ колбѣ остается густая желтаго цвѣта жидкость съ плавающими поверхъ ея густыми масломъ.

Для извлеченія масла, жидкость была обработана этиловымъ эфиромъ въ нѣсколько приѣмовъ. Отдѣленіе эфирнаго слоя отъ нижняго воднаго производилось въ дѣлительной воронкѣ. По отгонкѣ эфира, въ колбѣ остается густое желтоватое масло съ пріятнымъ запахомъ. Составъ масла мною не былъ опредѣленъ, такъ какъ при попыткахъ раздѣлить его дробной перегонкой и собрать фракціи при какой нибудь температурѣ я наблюдалъ разложеніе масла, если перегонять его при обыкновенномъ давленіи; перегонять же масло подъ уменьшеннымъ давленіемъ я не могъ, такъ какъ имѣющійся въ лабораторіи водяной насосъ работаетъ неудовлетворительно.

Водный растворъ, послѣ извлеченія масла эфиромъ, я нагрѣваю на водяной банѣ: одну половину съ растворомъ ѣдкаго натра (4 гр. NaOH въ 8 гр. воды), а другую безъ щелочи. При нагрѣваніи по мѣрѣ упариванія въ обоихъ случаяхъ изъ раствора выдѣляется желтое кристаллическое тѣло, которое послѣ охлажденія жидкости и разбавленія ея метиловымъ спиртомъ было отфильтровано и промыто спиртомъ. Вещество это оказалось состоящимъ изъ угленатріевой соли и небольшого количества уксусонатріевой соли.

Фильтратъ со смывками спирта былъ нагрѣтъ для удаленія спирта и затѣмъ обработанъ разбавленною соляною кислотою до кислой реакціи. Изъ раствора выдѣлилось аморфное тѣло оранжеваго цвѣта. Не отфильтровывая его, нагрѣваю смѣсь на водяной банѣ; на двѣ стакана собралось малообразное тѣло, которое при охлажденіи затвердѣло и превратилось въ оранжевую смолу. Ее отфильтровываю, измельчаю въ порошокъ, обрабатываю эфиромъ для удаленія постороннихъ примѣсей. Въ эфиръ переходитъ очень незначительная часть твердаго тѣла. Смолистое вещество обрабатываю ѣдкимъ натромъ въ растворѣ; въ щелочи оно растворимо. Отсюда дѣлаю заключеніе: вещество имѣетъ кислотный или фенольный характеръ. Осаждаю изъ щелочнаго раствора разбавленною HCl, осадокъ отфильтровываю до удаленія HCl. Въ водѣ вещество немного растворимо; водные растворы имѣютъ желтоватую окраску и на лакмусовую бумажку реагируютъ слабо-кисло. Промытый осадокъ кипячу съ водою, при чемъ около 100° смола уже не плавится. Висушиваю при 110° — 118°. При этой температурѣ смола не плавится, а вспучивается. Въ ѣдкомъ натрѣ, амміакѣ высушенная масса хорошо растворима, а также въ спиртѣ; въ этиловомъ эфирѣ очень незна-

чительно; въ бензолѣ нерастворима. Въ уксусномъ эфирѣ растворяется значительно; при нагреваніи отчасти растворима въ  $\text{CHCl}_3$  и нитробензолѣ; хорошо растворима въ паратолуидинѣ и фенолѣ (карболовой к.).

Для цѣлей анализа я нагревалъ нѣкоторое количество вещества съ уксуснымъ эфиромъ, при чемъ получался насыщенный растворъ эфира; его сливалъ въ кристаллизаторъ и оставлялъ для испаренія растворителя при комнатной температурѣ. Вещество выдѣлилось въ видѣ сплошного слоя, очень похожаго на шеллакъ. Высушенное вещество при  $110^\circ$  въ видѣ порошка имѣетъ составъ: С 70,5—; Н 8%; О 21,5%, что соотвѣтствуетъ элементарной формулѣ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (С — 71,05%; Н — 7,89%; О — 21,06%).

Равнымъ образомъ не удалось выдѣлить вещество въ кристаллическомъ видѣ изъ метилового спирта; по испареніи спирта остается сплошной слой вещества, очень похожаго на шеллакъ.

Заслуживаетъ интереса криоскопическое опредѣленіе молекулярнаго вѣса вещества. Растворителемъ мною былъ употребленъ паратолуидинъ.

$$M = \frac{51.100.0.1014}{0,08.41,2915} = 156,5$$

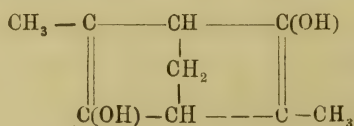
Молекулярный же вѣсъ, соотвѣтствующій формулѣ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , = 152.

Итакъ, полученное мною вещество имѣетъ составъ, соотвѣтствующій элементарной формулѣ  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , чего нельзя было предположить, судя по аморфности вещества.

Полученъ метиловый эфиръ вещества  $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_2$  [кипяченіемъ щелочнаго раствора съ  $\text{CH}_3\text{J}$ ], хорошо растворимый въ бензолѣ; въ этиловомъ же эфирѣ очень незначительно. Изъ бензола, по испареніи растворителя, выдѣляется въ видѣ сплошного слоя, похожаго на шеллакъ.

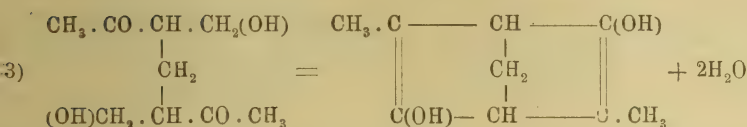
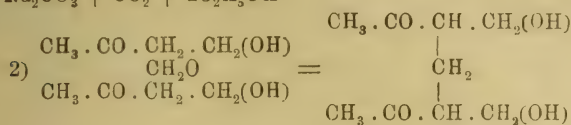
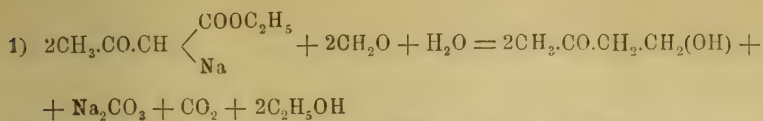
Теперь приходится разрѣшить вопросъ о строеніи вещества  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Принимая во вниманіе элементарный составъ вещества, фенольный характеръ, напоминающій диоксигидротерефталевый эфиръ, и происхожденіе, я приписываю ему такое строеніе:

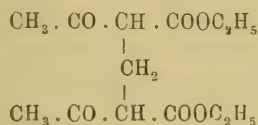




Образованіе соединенія можно представить слѣдующими ра-  
венствами:

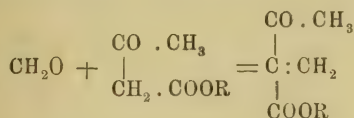


По вышеприведенной схемѣ конденсируется не весь ацетоуксус-  
ный эфиръ, а только часть его; другая же часть конденсируется  
иначе, очень можетъ быть по схемѣ Кнѣвенагеля въ метиле-  
ндиацетоуксусный эфиръ:



Какъ извѣстно, послѣднее соединеніе было приготовлено Кнѣ-  
венагелемъ изъ 1 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$  (въ 40%-номъ водномъ растворѣ) и  
2 мол. ацетоуксуснаго эфира въ присутствіи небольшого количе-  
ства диэтиламина.

Возможна и другая схема конденсаціи (D. R. P. 80216; 74884):



Такъ: дѣйствуя молекулой  $\text{CH}_2\text{O}$  на молекулу ацетоуксуснаго  
эфира въ присутствіи уксуснонатріевой соли, получаютъ метиле-  
ндиацетоуксусный эфиръ.

Упомянутый мною фактъ нахожденія уксуснонатріевой соли въ  
кристаллическомъ осадкѣ вмѣстѣ съ угленатріевой солью указы-  
ваетъ, что при конденсаціи происходитъ подѣ дѣйствіемъ щелочи  
и кислотное расщепленіе.

Дѣлая это предварительное сообщеніе, я обращаю вниманіе: 1) на двупятичленное кольцо полученнаго мною соединенія и 2) на нѣкоторое сходство полученнаго соединенія въ свойствахъ съ шеллакомъ. Я далеку отъ мысли отождествлять ихъ, но изученіе свойствъ новаго вещества можетъ быть поможетъ мнѣ разобраться въ строеніи такихъ смолъ, представителемъ которыхъ является шеллакъ.

## Изъ химической лабораторіи Костромскаго Промышленнаго Училища имени В. В. Чижова.

### Іодированіе феноловъ въ растворѣ бурѣ и полученіе псевдоіодозоіодбензола.

Е. И. Орлова.

Въ Журналѣ Русскаго Химическаго Общества за 1902 г. напечатаны были краткія выдержки изъ моего сообщенія въ обществѣ подъ заглавіемъ: «Іодированіе ализарина». Воспроизвожу въ краткомъ изложеніи это сообщеніе.

Навѣска ализарина, равная 0,5 гр., растворяется съ 5 гр. бурѣ въ 100 куб. с. воды, и растворъ доливается до 500 куб. с. водою. Для іодирования я бралъ 50 куб. с. раствора, помѣщалъ въ стеклянку съ притертой пробкой, приливалъ сюда 100 куб. с.  $\frac{1}{10}$  норм. J и оставлялъ смѣсь стоять въ продолженіе сутокъ. Въ результатъ на днѣ стеклянки и по стѣнкамъ ея осѣлъ небольшой осадокъ буроваго цвѣта съ зеленоватымъ отливомъ. Для обратнаго титрованія я бралъ изъ стеклянки  $\frac{1}{6}$  всей смѣси, т. е. 25 куб. с. проіодированнаго раствора, не трогая осадка, подкислялъ избыткомъ сѣрной к. (1 : 5) и приливалъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до обезцвѣчиванія. Затѣмъ прибавивъ раствора крахмала, я обратно титровалъ  $\frac{1}{10}$  нор. J.

Израсходованное количество J было перечислено мною на грамм-молекулу ализарина; оказалось, что потребовалось 14 атомовъ іода.

Этотъ методъ іодирования мною былъ примѣненъ къ другимъ феноламъ, при чемъ навѣска фенола растворялась въ насыщенномъ

растворѣ буры, и къ приготовленному раствору я приливалъ  $\frac{1}{10}$  норм. растворъ J въ іодистомъ калии, подкислялъ уксусною кислотою, избытокъ іода связывалъ  $\frac{1}{10}$  нор.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и обратно титроваль  $\frac{1}{10}$  нор. J до появленія сянго окрашиванія отъ крахмального клейстера. Въ результатѣ моего изслѣдованія оказалось, что грамм-молекула фенола  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$  требуетъ для іодированія 3 ат. J, грамм-мол.  $\beta$ -нафтола также 3 ат. J; —  $\alpha$ -нафтола 4,19 ат. J, резорцина 3,135 J, пирогаллола около 5 ат. J, гидрохинона 1,996 J, салициловонатріевой соли около 5 ат. J; тимола — около 4 ат. J (навѣска тимола была растворена въ спиртѣ; определенное количество  $\frac{1}{10}$  норм. J было прилито къ раствору буры и затѣмъ сюда прибавленъ спиртовой растворъ тимола).

Продукты іодированія фенола,  $\beta$ -нафтола,  $\alpha$ -нафтола, тимола, пирогаллола и салициловонатріевой соли представляютъ нерастворимые въ растворѣ буры осадки; въ прочихъ же случаяхъ — растворимыя соединенія. Иодированіе однихъ феноловъ продолжалось сутки, другихъ — двое-трое сутокъ.

Изъ продуктовъ іодированія выше перечисленныхъ феноловъ, я всего ближе изслѣдовалъ продуктъ іодированія фенола (карболовой к.). Для его приготовленія я поступалъ такъ: навѣска въ 5 гр.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$  была растворена съ 20 гр. буры въ 200 кубическихъ с. воды и къ полученному раствору былъ прилитъ растворъ 30 гр. іода и 45 гр. KJ въ 150 куб. с. воды. При стояніи въ продолженіе сутокъ, изъ раствора выдѣляется продуктъ реакціи въ видѣ мелкихъ желтоватыхъ чешуекъ.

Подкисляю растворъ уксусною кислотою и прибавляю сѣрноватонатріевой соли до исчезновенія іода. Отфильтровываю осадокъ блѣдно-розоваго цвѣта и подвергаю его тщательной промывкѣ для удаленія слѣдовъ іодистыхъ солей. Послѣ промыванія переношу осадокъ съ фильтра въ стаканъ и кипячу съ водою для удаленія слѣдовъ минеральныхъ солей; отфильтровываю, высушиваю прямо на фильтрѣ въ комнатной температурѣ, потомъ въ сушилкѣ при  $100^\circ$ . Высушенный осадокъ измѣняетъ блѣдно-розовый цвѣтъ въ слаботѣлесный. Воспользовавшись свойствомъ осадка растворяться въ хлороформѣ (и этиловомъ эфирѣ), я приготовилъ растворъ изслѣдуемаго вещества въ  $\text{CHCl}_3$ ; изъ хлороформеннаго раствора кристаллизуется соединеніе въ видѣ бѣлыхъ иголъ, окрашенныхъ въ слабо-



розоватый тонъ, съ запахомъ, напоминающимъ нѣсколько іодоформенный запахъ. Точка плавленія кристалловъ  $144^{\circ}$ — $145^{\circ}$ . Кристаллы хорошо растворимы въ  $\text{CCl}_4$  и нитробензолѣ. Растворимы въ растворѣ ѣдкаго натра; изъ послѣдняго раствора осаждаются соляною кислотою въ видѣ бѣлаго кристаллич. осадка. Летучи; перегоняются съ парами хлорсформа и окрашиваютъ перегонъ въ слабо-фіолетовый цвѣтъ.

Анализъ кристалловъ на содержаніе іода сплавленіемъ съ содою и калиевою селитрой указываетъ на присутствіе въ грамммолекулѣ 2 атомовъ J. Сопоставляя послѣднее обстоятельство съ числомъ атомовъ іода, а именно: 3 ат., которое требуется для іодирования, — приходится сдѣлать такое заключеніе: въ изслѣдуемомъ соединеніи мы имѣемъ дѣло не съ двуіодфеноломъ, а съ соединеніемъ иного типа, потому что для образованія молекулы двуіодфенола потребовалось бы не 3 ат. J, а 4.

Сначала я было сдѣлалъ такое предположеніе: не имѣю ли я дѣло съ іодозіодбензоломъ.

При нагреваніи соединенія съ крѣпкой  $\text{HCl}$  и  $\text{KJ}$  въ ливтнеровой стеклянкѣ въ продолженіе 12 часовъ на водяной банѣ, выдѣлилось количество іода, соотвѣтствующее 1,92 ат. на грамммолекулу соединенія. Этотъ опытъ какъ бы подтверждалъ мое предположеніе объ іодозіодбензолѣ. Но сопоставляя свойства полученнаго соединенія со свойствами уже приготовленныхъ іодозосоединеній, а именно: желтый, аморфный порошокватый видъ ихъ, нерастворимость въ обычныхъ нейтральныхъ органич. растворителяхъ, взрывчатость при нагреваніи, наконецъ ихъ основныя свойства, — приходится отказаться отъ сдѣланнаго предположенія. Въ Berl. Ber. **37**, 130 стр. напечатано сообщеніе Вильгеродта и Дезале: «Ueber Derivate des m-Dijodbenzols mit mehrwerthigem Jod»; въ этомъ сообщеніи авто-

ромъ были описаны свойства m-іодіодозобензола,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{JO})$ , <sup>(1) (3)</sup> приготовленнаго авторами, — не имѣющаго ничего общаго со свойствами полученнаго мною соединенія.

Но если приходится отвергнуть предложеніе, что приготовленный мною препаратъ есть іодіодозобензолъ, а признать его за нѣчто иное, я сдѣлалъ было новое предположеніе: можетъ быть, лишній іодъ механически присоединенъ къ молекулѣ іодфенола? Но и послѣднее предположеніе приходится отвергнуть по слѣдующимъ соображеніямъ: 1) кипяченіе съ растворомъ ѣдкаго натра не отщепляетъ J, какъ слѣдовало было ожидать отъ механически присоединеннаго іода, и 2) выдѣленіе свободнаго іода въ количествѣ 2 ат., а не 1,

что можно было бы предположить, еслибы 1 ат. J былъ связанъ непрочнo, механически, при нагрѣваніи препарата въ линтнеровой стеклянкѣ съ KJ и HCl—заставляетъ насъ принять другой ходъ реакціи.

На основаніи этихъ всѣхъ соображеній я придаю соединенію элементарную формулу  $C_6H_4JOJ$  и даю названіе псевдоіодозоіодбензола.

Кріоскопическое изслѣдованіе. Растворитель—нитробензолъ

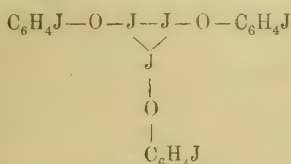
$$1) M = \frac{70.100.0,209}{0,07.20,6513} = 1012$$

$$2) M = \frac{70.100.0,1417}{0,06.16} = 1033$$

Молекулярный вѣсъ, соотвѣтствующій элементарной формулѣ:  $C_6H_4JOJ, = 346$ .

Итакъ кріоскопическое изслѣдованіе указываетъ на молекулярный вѣсъ, соотвѣтствующій утроенной элементарной формулѣ,  $[C_6H_4JOJ]_3$ .

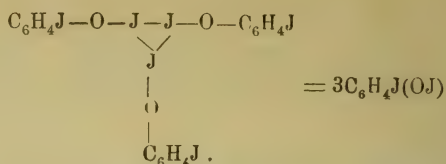
Строеніе этого соединеніе должно быть таково:



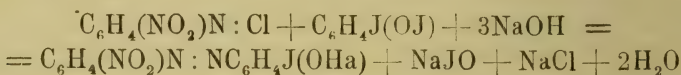
Заслуживаетъ упоминанія еще слѣдующая особенность: при раствореніи псевдоіодозоіодбензола въ разбавленной щелочи (NaOH), получается вполне прозрачный растворъ; при раствореніи же въ крѣпкомъ рѣдкомъ натрѣ (1:2), получается мутный растворъ, и на днѣ стакана выдѣляется слабо-желтоватый маслянистый слой, который при разбавленіи водою переходитъ въ растворъ. При обработкѣ кислотою, изъ щелочного раствора соединеніе осаждается въ видѣ бѣлаго порошка, а равно и упомянутый маслянистый слой переходитъ въ бѣлый порошокъ.

Послѣ отфильтровыванія и высушиванія, послѣдній былъ растворенъ въ хлороформѣ; изъ растворителя выкристаллизовались иглы слабо розоваго цвѣта; послѣ долгаго храненія въ эксикаторѣ была опредѣлена точка плавленія кристалловъ:  $144^{\circ}-145^{\circ}$ . Слѣдовательно, мы имѣемъ дѣло съ первоначальнымъ продуктомъ  $[C_6H_4J(OJ)]_3$ , а не съ измѣненнымъ. Поэтому предполагаю, что жидкое соединеніе, полученное изъ  $[C_6H_4J(OJ)]_3$  дѣйствіемъ крѣп-

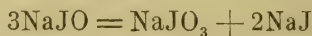
каго раствора NaOH, имѣть элементарный составъ  $C_6H_4JOJ$ , т.-е. тройная молекула псевдоіодозоіодбензола распадается на элементарныя молекулы:



Псевдоіодозоіодбензолъ въ щелочномъ растворителѣ (NaOH), при смѣшиваніи съ хлористымъ діазонитробензоломъ  $C_6H_4(NO_2)N:Cl$ , вступаетъ въ сочетаніе съ послѣднимъ, образуя пигментъ желтаго цвѣта, растворимый въ щелочахъ съ фіолетовымъ цвѣтомъ. При сочетаніи всегда выдѣляется свободный J, который съ щелочью даетъ іодноватую соль. Реакцію сочетанія я представляю такъ:

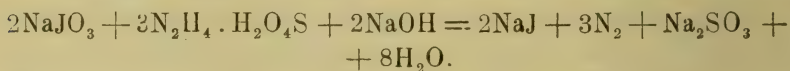


Іодноватистонатріевая соль превращается дальше въ іодноватую соль:

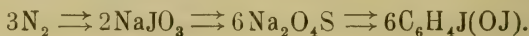


При подкисленіи щелочного раствора, выдѣляется іодъ въ свободномъ состояніи.

Свойствомъ псевдоіодозоіодбензола въ щелочной средѣ вступать съ діазорастворами въ сочетаніе, при чемъ іодъ группы—(OJ), по предположенію, долженъ перейти въ соль іодноватой к.,—я рассчитывалъ воспользоваться для опредѣленія іода азотометрическимъ путемъ: встряхивая щелочной растворъ образовавшагося пигмента и находящейся въ этомъ растворѣ соли іодноватой кисл. съ сѣрно-кислымъ гидразиномъ и собирая азотъ разрушившагося гидразина въ газометрической бюреткѣ азотомера Кнота, я предполагалъ было по азоту вычислить количество іода, находящагося въ растворѣ въ видѣ соли іодноватой к. Реакцію разложенія сѣрно-кислаго гидразина іодноватонатріевою солью можно изобразить такъ.



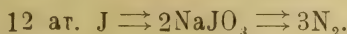
Такимъ образомъ по теоріи:



Отсюда 1 ат. J группы—(OJ) соотвѣтствуетъ 1 ат. N = 11200 куб. с. N при 0° и 760 мм. баром. давленія.



Но на практикѣ, при измѣреніи, оказалось, что 1 ат. J группы— $\frac{N}{2}$  соответствуетъ  $\frac{N}{2}$ , такимъ образомъ іодъ этой группы въ щелочной средѣ реагируетъ съ гидразиномъ подобно іоду:



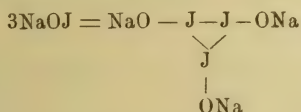
Такъ напр. навѣска  $\text{C}_6\text{H}_4\text{JOJ} = 1,03$  гр. при встряхиваніи вылила 16,9 куб. с. N при  $0^\circ$  и 760 мм. баром. давленія; по теоріи же должно было бы выдѣлиться 33,3 куб. с. азота.

Отчего такъ происходитъ? Вполнѣ ясно отвѣтить я не могу на этотъ вопросъ. Возможно, что іодноватистонатріевая соль въ моментъ выдѣленія іодируетъ дальше продуктъ сочетанія, находящийся въ растворѣ.

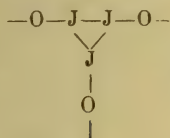
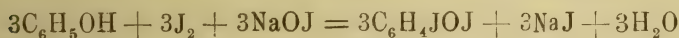
Во всякомъ случаѣ, этотъ пунктъ въ изслѣдованіи остался для насъ непонятнымъ.

Теперь переходимъ къ реакціи образованія псевдоіодозоіодбензола.

Надо допустить, что въ слабо щелочной средѣ, каковой является ра, іодъ образуетъ натріевую соль іодноватистой кислоты, въ молекулу которой іодъ трехатоменъ, т. е.



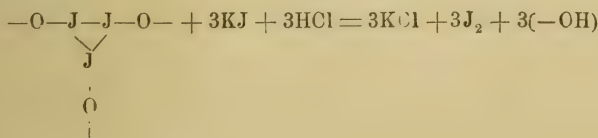
Иодированіе фенола протекаетъ такъ:



Группа

въ фенолѣ настолько прочна, что она не

разрушается даже дѣйствіемъ кислоты при комнатной температурѣ, лишь въ присутствіи KJ кислота разрушаетъ эту группировку атомы и то лишь при нагреваніи подъ давленіемъ.



Что касается до группировки: 
$$\begin{array}{c} \text{NaO}-\text{J}-\text{J}-\text{ONa}, \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{J} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{ONa} \end{array}$$
 то въ слабо щелочной средѣ, каковой является растворъ буры, она дѣйствительно образуется, въ чемъ убѣждаетъ насъ слѣдующій опытъ: встряхиваю 25 куб. с.  $\frac{1}{10}$  норм. J и 25 куб. с. насыщеннаго раствора буры съ избыткомъ сѣрнокислаго гидразина; тотчасъ же начинается выдѣляться газообразный азотъ; реакція протекаетъ количественно: азотъ собирался въ газоизмѣрительной бюреткѣ аппарата Кюппа и отчитывался:

N	t°	H	Упругость паровъ воды при 17,5°.
15,7 куб. с.	17,5	767,1	14,882

Что по приведеніи къ 0° и 760 мм. давленія соответствуетъ 14,59 куб. с. Это же число совпадаетъ съ теоретическимъ.

Группировку 
$$\begin{array}{c} \text{NaOJ}-\text{J}-\text{ONa} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{J} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{ONa} \end{array}$$
 обычными методами титрованія об-

наружить нельзя, но интересно, что 25 куб. с.  $\frac{1}{10}$  норм. J, смѣшанные съ 25 куб. с. раствора буры, требуютъ для своего титрованія меньше  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  чѣмъ 25 куб. с.  $\frac{1}{10}$  норм. J безъ раствора буры; разность выражается приблизительно въ 5,47 куб. с. Это обстоятельство указываетъ, что съ J въ растворѣ буры происходитъ нѣкоторое измѣненіе; надо допустить, что образующаяся іодноватистонатріевая соль иначе относится къ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , чѣмъ свободный іодъ, отсюда и происходитъ эта разность.

See p. 7 x 1

въ химической лабораторіи Костромского Промышленнаго Училища  
имени *В. В. Чигова*.

**конденсация нѣкоторыхъ оксикислотъ и формалдегида  
подъ дѣйствіемъ пикриновой кислоты.**

*Е. И. Орлова.*

I. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая к., формалинъ (8,9%), лимонная кислота. Растворитель: метиловый спиртъ въ 5° по Тр. 15 гр. пикриновой к. (= 1 молек.), 5,1 гр. формалина съ 8,9%  $\text{CH}_2\text{O}$  (= 1 мол.), 13,7 гр. лимонной к. (= 1 мол.).

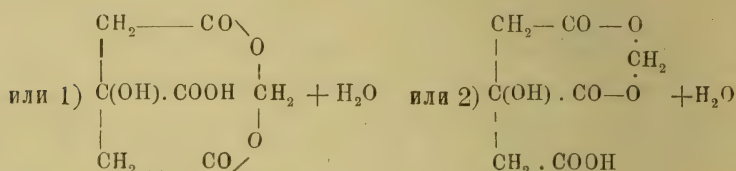
Растворяю въ спиртѣ, нагреваю на водяной банѣ до кипѣнія спирта. Затѣмъ отгоняю спиртъ. Изъ спирта кристаллизуются желтоватые кристаллы въ видѣ удлиненныхъ пластинокъ. Въ эфирѣ эти кристаллы не вполне растворимы; остается бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ немъ. При кипяченія съ водою, этотъ порошокъ растворимъ въ ней, но при охлажденіи изъ раствора выделяются кристаллы въ видѣ бѣлой корочки, а иногда въ видѣ порошка. Тщательно промытые кристаллы для удаленія всякой желатинизы и высушенные сначала на воздухѣ, а потомъ въ эксикаторѣ, имѣли точку плавленія  $98^{\circ}$ — $118^{\circ}$ . Отсюда я заключаю; мы имѣемъ не одно съ неоднородными кристаллами. Помѣщая кристаллы на часовомъ стеклѣ въ сушильный шкафъ я высушиваю ихъ въ продолженіе нѣкотораго времени при  $110^{\circ}$ ; кристаллы расплавились; получилась густая сиропообразная жидкость; помѣщенная въ эксикаторъ она продолжительное время не кристаллизовалась; наконецъ въ краевъ и съ поверхности стала покрываться корочкой кристалловъ, что я объяснилъ слѣдами поглощенной влажности. Высушенная снова при  $100^{\circ}$  въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, масса представляла густую жидкость, въ высшей степени гигроскопическую, съ поверхности быстро покрывающуюся кристаллической пленкою, кислаго характера.

Анализъ ея далъ С 37,49% и Н 4,59%, что соответствуетъ формулѣ  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_8$ , для которой требуется С 37,8% и Н 4,5%.

Для опредѣленія основности, взята была навѣска въ 0,3083 гр., растворена при нагреванія въ водѣ и, по охлажденіи, протитрована норм. NaOH. Такъ какъ при охлажденіи выделились на двѣ



стакана кристаллы кислоты, то титрованіе производилось  $\frac{1}{10}$  норм. щелочью очень медленно, пока все кристаллы не перешли въ растворъ. Индикаторъ — фенолфталеинъ. Всего  $\frac{1}{10}$  норм. NaOH израсходовано 14 куб. с., что соотвѣтствуетъ 0,0014 гр. водорода кислоты въ навѣскѣ 0,3083; отсюда переходимъ къ молекулярному вѣсу:  $\frac{0,3083}{0,0014} = 220$ ; по теоріи же формулѣ  $C_7H_{10}O_8$  соотвѣтствуетъ молекул. вѣсъ 222. Такимъ образомъ кислота одноосновна. Въ виду одноосновности кислоты и ея способа образованія ей слѣдуетъ приписать строеніе:

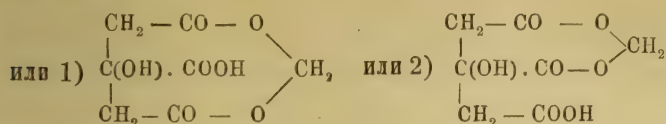


При продолжительномъ кипяченіи съ амміачнымъ растворомъ серебра, кислота обнаруживаетъ слабо возстановительныя свойства. Растворъ кислоты, разбавленный ѣдкимъ натромъ, съ растворомъ двойной соли  $2KJ \cdot HgJ_2$ , при нагреваніи, выдѣляетъ молекулярную ртуть. Два послѣдніе опыта указываютъ, что метиленовая группа —  $CH_2$  — подъ дѣйствіемъ  $NH_3$  и NaOH отщепляется въ видѣ первоначальной группы  $CH_2O$ ; послѣдняя и возстановляетъ амміачный растворъ серебра и щелочный растворъ ртути.

Уже уже упомянуто, изъ водныхъ растворовъ кислота кристаллизуется въ видѣ кристалловъ — безцвѣтныхъ пластинокъ, иногда на днѣ стакана осаждающихся въ видѣ корочки, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ, но легко въ горячей. Кристаллы эти сначала были высушены на воздухѣ, а потомъ въ паровой сушилкѣ при  $80^\circ$ . Для опредѣленія молекулярнаго вѣса были протитрованы  $\frac{1}{10}$  норм. щелочнымъ растворомъ, съ употребленіемъ фенолфталеина въ качествѣ индикатора.

Навѣска въ 0,306 гр. кристалловъ потребовала при титрованіи  $\frac{1}{10}$  норм. NaOH — 12,45 куб. с., что соотвѣтствуетъ 0,001245 гр. водорода въ кислотѣ или молекул. вѣсу  $0,306 : 0,001245 = 240$ . Итакъ въ кристаллической формѣ кислоты, какъ она получается

изъ водныхъ растворовъ, мы имѣемъ кислоту состава:  $C_7H_{10}O_8 + H_2O$ ; строенія же:

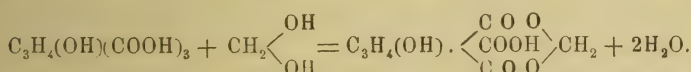


Характерныхъ солей получить мнѣ не удалось. Растворъ кислоты, при нагреваніи съ  $NH_3$  и хлористымъ кальціемъ, даетъ бѣлый порошкообразный осадокъ. Но анализъ сухой соли на сохраненіе  $CaO$  далъ результаты, соответствующіе скорѣе щавелево-кальціевой соли, чѣмъ кальціевой соли изслѣдуемой кислоты. Поэтому я полагаю, что при кипяченіи съ амміакомъ происходитъ разрушеніе кислоты и въ кальціевой соли мы имѣемъ продуктъ распада.

Теперь обратимся къ точкѣ плавленія кристалловъ кислоты, полученныхъ изъ воднаго раствора.

Начало плавленія кристалловъ  $98^\circ$  и конецъ плавленія  $118^\circ$ . Кислота имѣетъ составъ  $C_7H_8O_7 + 2H_2O$ . По мѣрѣ нагреванія при плавленіи она теряетъ воду и переходитъ въ гидратъ состава  $C_7H_8O_7 + H_2O$ , потомъ  $C_7H_8O_7$ . Кислота формулы  $C_7H_8O_7$  жидкая, сиропообразна и получается при высушиваніи около  $118^\circ$ . Кислота состава  $C_7H_8O_7 + H_2O$  образуетъ сиропообразную жидкость, покрытую пленкой кристалловъ.

Уплотненіе лимонной кислоты съ формалиномъ въ присутствіи пикриновой к. можно представить такъ:



II. Исходными матеріалами служатъ: пикриновая кислота; формалинъ (съ 39%  $CH_2O$ ); винная кислота, 30 гр. пикриновой кислоты, растворенной въ 200 куб. с. метиловаго спирта въ  $95^\circ$  Тр.; 0,15 гр. формалина (39%  $CH_2O$ ); 9,83 гр. винной к. Смѣсь нагреваю до кипѣнія и отгоняю спиртъ. Продуктъ реакціи изъ спирта кристаллизуется въ слабожелтоватыхъ пластинкахъ. После отгонки спирта оставшуюся массу кристалловъ растворяю въ этиловомъ эфирѣ; все растворяется; отсюда дѣлаю заключеніе, что съ винной кислотой произошло измѣненіе, такъ какъ она нерастворима въ эфирѣ. Изъ эфира кристаллизуются пластинки грязнозеленоватаго цвѣта. Перекристаллизовываю ихъ изъ эфира. Темпер-

ратура плавленія перекристаллизованныхъ изъ эфира и высушенныхъ въ эксикаторѣ кристалловъ  $115^{\circ}$ — $117^{\circ}$ . При плавленіи наблюдается летучесть соединенія, при чемъ возгоняются кристаллы на стѣнкахъ пробирки въ видѣ иголь, располагающихся вѣрообразно или снопами. Расплавленные же кристаллы застываютъ въ видѣ волоконъ.

Кромѣ эфира и спирта, кристаллы растворимы въ водѣ, хлороформѣ, бензолѣ, нитробензолѣ.

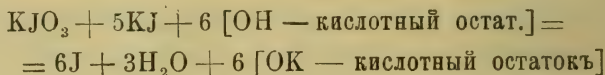
Въ водномъ растворѣ ціанистый калий указываетъ на присутствіе пикриновой к.; при смѣшиваніи воднаго раствора соединенія съ  $KJ$ , съ  $NH_4Cl$  выпадаютъ кристаллы въ видѣ иголь пикратовъ калия и аммонія. Итакъ въ водныхъ растворахъ, а также въ спиртовыхъ (какъ было обнаружено при дальнѣйшемъ изслѣдованіи), происходитъ распаденіе полученнаго двойного соединенія, при чемъ пикриновая кислота реагируетъ, какъ таковая. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса криоскопическимъ методомъ. Растворитель—нитробензолъ:

$$1) M = \frac{70.100.0,0838}{0,17.16,7643} = 205.$$

$$2) M = \frac{70.100.0,2156}{0,42.16,7643} = 214.$$

Криоскопическое изслѣдованіе указываетъ на распаденіе въ растворителѣ сложной частицы двойнаго соединенія на составныя частицы, какъ и слѣдуетъ ожидать.

Опредѣленіе кислотности выкристаллизованныхъ изъ эфира пластинокъ. Для опредѣленія кислотности методомъ титрованія щелочью нельзя было воспользоваться вслѣдствіе желтаго цвѣта раствора. На основаніи этого для опредѣленія основности соединенія я прибѣгъ къ другому способу: органическія кислоты и фенолы сильной кислотности выдѣляютъ изъ растворовъ смѣси  $KJO_3$  и  $KJ$  свободный іодъ по слѣдующей схемѣ:



Взяты были три навѣски вещества:

1) 0,2432 гр., 2) 0,232 и 3) 0,2093 гр.

Къ водному ихъ раствору въ лиятниковой стеклянкѣ было прибавлено нѣкоторое количество  $KJO_3$  и избытокъ  $KJ$ ; закупоривъ стеклянку, я нагрѣвалъ стеклянку на водяной банѣ до  $70^{\circ}$ ;



къ я поступалъ съ двумя изслѣдуемыми образчиками; третій же разчикъ былъ оставленъ мною при комнатной температурѣ на тѣни. Выдѣлившійся іодъ былъ протитрованъ  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; найденныя количества іода были перечислены на водородъ, при мѣ каждый атомъ выдѣлившагося іода соотвѣтствуетъ 1 ат. водорода въ кислотномъ гидроксилѣ; слѣдов. каждый куб. сант.  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  соотвѣт. 0,0127 гр. J 0,001 гр. H.

Получены были слѣдующія числа:

11,8	куб. с.	$\frac{1}{10}$	норм.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
11,4	„	„	„	„
10,1	„	„	„	„

Эти данныя соотвѣтствуютъ молекулярнымъ вѣсамъ: 206; 203; 17. Последнее обстоятельство показываетъ, что сложная молекула слѣдуемаго соединенія распалась на составныя молекулы, и кислотность соотвѣтствуетъ только одной пикриновой кислотѣ.

Анализъ кристалловъ, выкристаллизованныхъ изъ эфира, на отъ сожженіемъ по способу Дюма далъ слѣдующее: навѣска кристалловъ 0,1307 гр.; при сожженіи выдѣлилось 14 куб. с. N при  $0^\circ$  и 760 мм. баром. давленія, что соотвѣтствуетъ приблиз. 3,4% N или формулѣ:  $2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  съ молекул. вѣсомъ 632.

Итакъ мы имѣемъ въ соединеніи пикратъ: подъ дѣйствіемъ пикриновой кислоты 1 молекула винной к. уплотняется съ 2 мол. формалдегида въ диметилентартратъ (лактидъ), который съ 2 мол. пикриновой кислоты образуетъ пикратъ.

Такъ какъ диметилентартратъ растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ, то мнѣ не удалось изолировать его отъ пикриновой кислоты, которая также растворима въ этихъ растворителяхъ. Интересно, что форма кристалловъ и цвѣтъ ихъ зависятъ отъ состава пикрата; при употребленіи пикриновой к., винной к. + формалдегида въ такихъ количествахъ, чтобы на 1 мол.  $\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$  приходилось 2 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1 мол.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , получаются кристаллы иной формы и иного цвѣта. При кристаллизациі ихъ изъ спирта можно получить кристаллы пикрата, болѣе богатые пикриновой к., чѣмъ первоначальные, между тѣмъ какъ точный растворъ обогащается лактидомъ.

Если составъ полученнаго мною пикрата отвѣчаетъ двойному молекуляр. вѣсу пикриновой кислоты + лактидъ диметилевинной

кислоты, то отсюда понятны данныя криоскопическаго изслѣдованія, а также нахожденія основности и молекулярнаго вѣса по ней: въ обоихъ случаяхъ получены мною числа, приблизит. въ три раза меньшія, чѣмъ дѣйствительный вѣсъ молекулы пикрата. Какъ и слѣдуетъ ожидать, двойное соединеніе  $[2C_6H_2(NO_2)_3(OH) + C_6H_6O_6]$ , содержащее около 72,5% пикриной кислоты, обладаетъ взрывчатыми свойствами.

Изъ химической лабораторіи СПБ. Политехническаго Института.

### 19. Меркуриды цезія и рубидія.

Н. С. Курнакова и Г. Ю. Жуковскаго.

Какъ извѣстно, калий и натрій даютъ съ ртутью цѣлый рядъ опредѣленныхъ соединеній, изъ которыхъ особенно характерны меркуриды типа



Этимъ веществамъ принадлежатъ максимальныя температуры плавленія соответствующихъ двойныхъ системъ. Остальныя соединенія названныхъ металловъ съ ртутью плавятся съ разложеніемъ, почему ихъ составъ можетъ быть опредѣленъ лишь непрямымъ путемъ.

Въ настоящее время мы ввели въ кругъ нашихъ изслѣдованій также и амальгамы цезія и рубидія. При этомъ оказалось, что для цезія получается весьма интересная діаграмма плавкости, которая нагляднымъ образомъ свидѣтельствуетъ о постоянствѣ и общности типовъ, свойственныхъ всему классу меркуридовъ щелочныхъ металловъ.

Необходимый для опытовъ металлическій цезій былъ добытъ возстановленіемъ углеродиновой соли посредствомъ магнія въ струѣ водорода <sup>2)</sup>. Для первой половины наблюденій служилъ препаратъ  $Cs_2CO_3$ , полученный отъ Мерка, для второй—отъ Кальбаума. Температура плавленія полученнаго металла въ обоихъ случаяхъ оказалась одинаковой = 25,3°. При приготовленіи цезія названнымъ

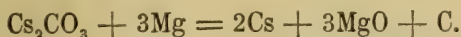
<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ: Ж. Р. Х. О. 31, 927 (1899). Zeit. anorg. Chemie, 23 439 (1900); Schüller, Zeit. anorg. Chemie, 40, 385 (1904).

<sup>2)</sup> Eckardt u. Graefe, Zeit. anorg. Chemie, 22, 158 (1900); Н. Н. Бекетовъ. Ж. Р. Х. О. 26, 145 (1894).

способомъ нужно обращать особое вниманіе на удаленіе влаги изъ прибора и матеріаловъ, а также на очищеніе водорода. Въ противномъ случаѣ выходы металлическаго цезія сильно уменьшаются и кромѣ того могутъ происходить весьма опасные взрывы. Водородъ брался въ сжатомъ состояніи изъ желѣзной бутылки (бомбы) и для очищенія пропускался послѣдовательно черезъ растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , накалившую медную проволоку, серную кислоту и фосфорный ангидридъ. Нагрѣваніе смѣси производилось въ желѣзной трубкѣ, длиною въ 1 метръ, одинъ конецъ которой былъ загнутъ подъ угломъ въ  $30^\circ$ . Передъ опытомъ трубка тщательно очищалась и подвергалась прокаливанію при пропусканіи черезъ нее струи водорода. Газовая печь, которая служила для нагрѣванія, ставилась наклонно, чтобы возстановленный цезій могъ стекать въ чашку съ парафиновымъ масломъ, куда погружался загнутый конецъ желѣзной трубки. Сначала пропускали токъ водорода около  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа безъ нагрѣванія, затѣмъ, постепенно повышая температуру печи, доводили трубку до краснаго каленія.

Когда смѣсь магнія съ углещезіевой солью достаточно прогреется, то реакція протекаетъ весьма быстро. Въ этотъ моментъ необходимо уменьшить токъ водорода до минимума, иначе образующійся цезій не успѣваетъ конденсироваться въ холодной части трубки, увлекается въ парообразномъ состояніи водородомъ и загорается на воздухѣ. Получаемый такимъ образомъ цезій вытекаетъ въ видѣ блестящихъ металлическихъ капель, которыя первое время, пока они не покрылись пленкою окисла, легко соединяются въ общую массу.

Проба на магній показала отсутствіе этого металла. Во многихъ рядахъ опытовъ, чтобы избѣжать потери цезія отъ окисленія, къ металлу, немедленно послѣ его приготовленія, прибавляли отыщенное количество ртути. Полученный сплавъ подвергался анализу и служилъ исходнымъ матеріаломъ для дальнѣйшихъ опредѣленій. Выходъ металлическаго цезія доходилъ до  $80\%$  противъ требуемаго уравненіемъ:

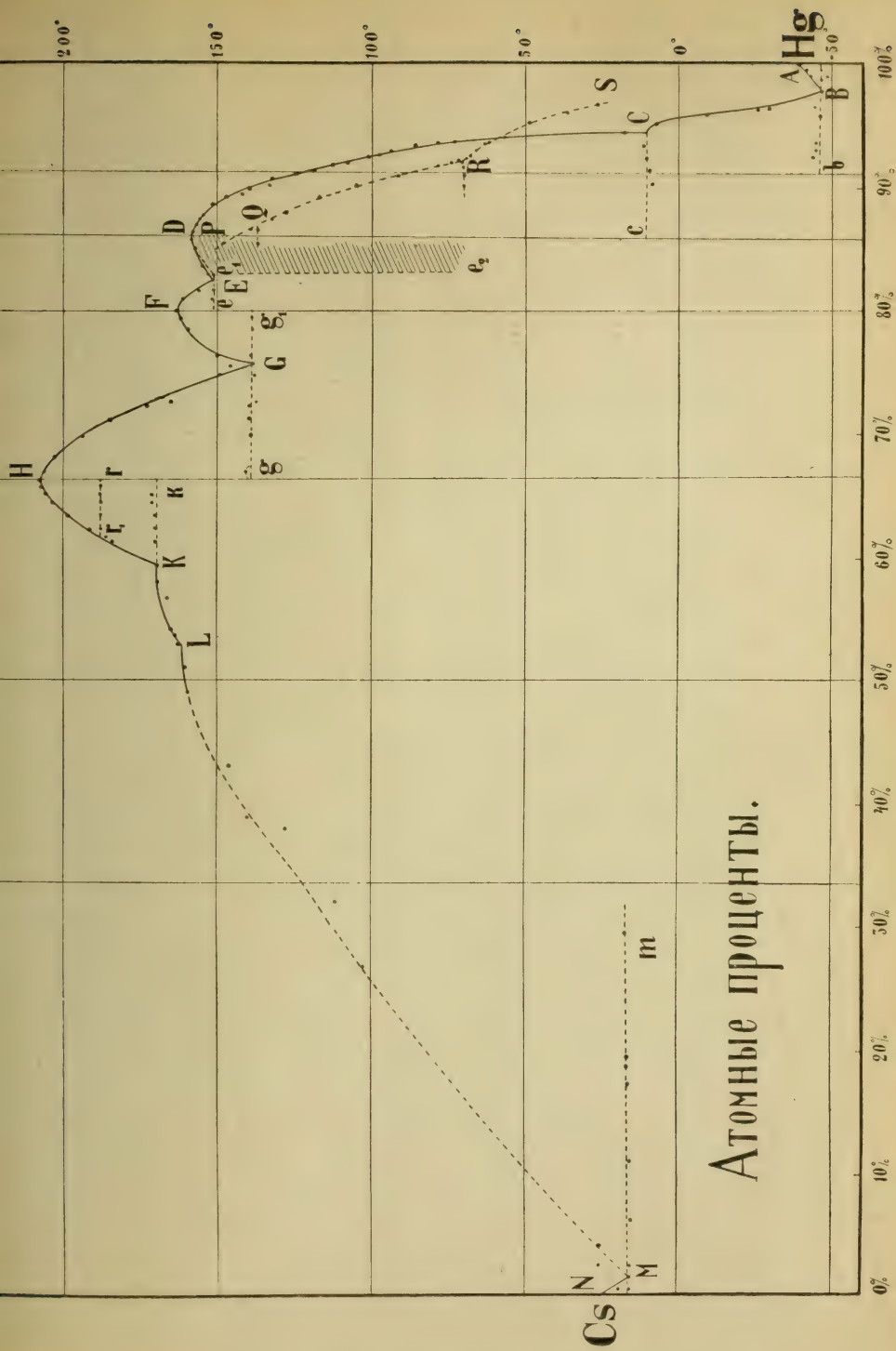


Для первыхъ наблюденій температуръ плавленія служили термометры Авшюца, раздѣленные на  $0,1^\circ$ — $0,25^\circ$ , но большинство измѣреній сдѣлано регистрирующимъ аппаратомъ <sup>1)</sup>. Въ послѣднемъ

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ, Ж. Р. Х. О. 36, 841 (1904); Zeit. anorg. Chemie, 42, 184 (1904).





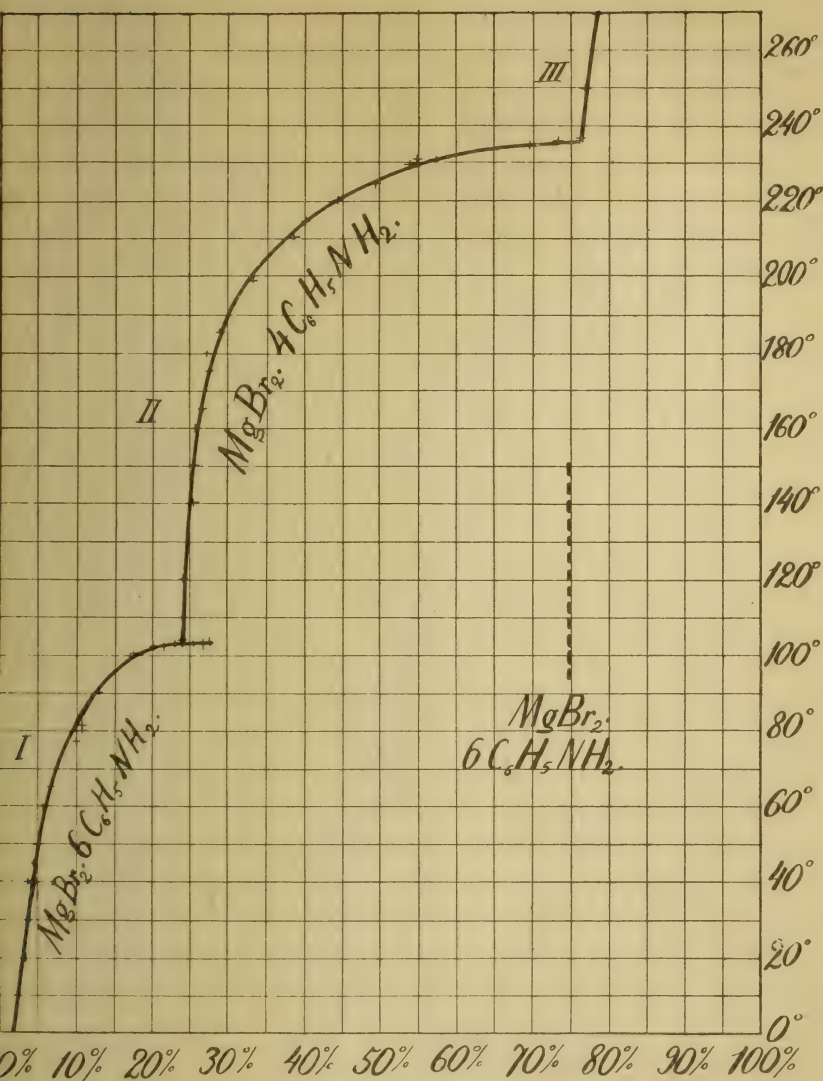


## Атомные проценты.

Къ статью Н. С. Курнакова и Г. Ю. Жуковского.







система анилинъ—бромистый магній. По ординатамъ отложены температуры, по абсциссамъ—составъ въ вѣсовыхъ процентахъ  $MgBr_2 \cdot 4C_6H_5NH_2$ .



(рубидія) посредствомъ обратнаго титрованія ѣдкимъ натромъ. Необходимо обратить особое вниманіе на полноту разложенія сплава водой, такъ какъ послѣдніе слѣды цезія отдаются амальгамой довольно трудно; поэтому полезно, послѣ прибавленія титрованной сѣрной кислоты, прокипятить жидкость въ теченіе нѣкотораго времени. Полученная по окончаніи титрованія капля ртути промывалась водой, спиртомъ и эфиромъ и затѣмъ взвѣшивалась.

Результаты термометрическихъ и пирометрическихъ наблюденій надъ сплавами цезія и ртути помѣщены въ таблицѣ 1 (стр. 1220). Первый столбецъ ея содержитъ №№ изслѣдованныхъ сплавовъ, второй и третій — концентраціи въ атомныхъ процентахъ ртути и цезія, четвертый, пятый и шестой — соотвѣтствующія температуры начала затвердѣванія переходныхъ и эвтектическихъ точекъ.

Тѣ же данныя представлены графически на табл. XXI, причемъ по оси абсцисъ отложены концентраціи, а по оси ординатъ — температуры.

Диаграмма, изображенная на табл. XXI, отличается своею расчлененностью; въ составъ ея входитъ не менѣе восьми отдѣльных вѣтвей *NM*, *ML*, *LK*, *KHG*, *GFE*, *EDC*, *CB* и *BA*, указывающихъ на выдѣленіе такого же числа твердыхъ фазъ. По своему общему виду, она напоминаетъ діаграммы плавкости амальгамъ натрія и калия. Но для этихъ металловъ наблюдается по одному температурному максимуму, между тѣмъ какъ при цезіи подобныхъ точекъ мы имѣемъ три.

Крайнія боковыя вѣтви *NM* и *AB* обладаютъ очень небольшимъ протяженіемъ и отвѣчаютъ выдѣленію свободныхъ металловъ — цезія и ртути.

Область сплавовъ съ большимъ содержаніемъ цезія (40,4—97,6% ат. Cs) не можетъ еще считаться достаточно изученной, чтобы высказаться съ опредѣленностью о составѣ твердыхъ фазъ, соотвѣтствующихъ вѣтвямъ *ML* и *LK*. Остановки, указывающія начало кристаллизаціи на кривыхъ охлажденія сплавовъ съ 2—40% ат. Hg, выражены очень слабо; онѣ начинаютъ сказываться въ видѣ болѣе замѣтныхъ изгибовъ лишь при приближеніи къ переходной точкѣ *L* (53,1% ат. Hg). Остановки на эвтектической линіи *Mt* являются еще очень продолжительными при 30% ат. Hg и должны наблюдаться для 40 и болѣе атомныхъ процентовъ Hg, но вследствие большого температурнаго интервала кристаллизаціи кривыя охлажденія не были доведены достаточно низко.

Самыми характерными частями изслѣдуемой діаграммы нужно



Таблица I.

Сплавы цезія съ ртутью.

№ №	Атомные проценты.		Температуры кристаллизаціи.			ПРИМѢЧАНІЯ.
	Hg.	Cs.	Начало.	Переходныя точки.	Эвтектики.	
1	0,00	100,00	25,3°	—	—	
2	0,63	99,37	19,3	—	16,0°	
3	1,57	98,43	"	"	16,3	Эвтектическая точка <i>М</i> .
4	2,43	97,57	26,3	"	"	<div> <div>Мягкіе кристаллы.</div> </div>
5	6,22	93,78	—	15,5	15,5	
6	11,12	88,88	—	15,5	15,5	
7	17,28	82,72	—	16,5	16,5	
8	18,74	81,26	—	16,8	16,8	
9	19,42	80,58	—	17,1	17,1	
10	26,86	73,14	103,0	"	"	
11	29,46	70,54	—	17,4	17,4	
12	32,11	67,89	112,0	—	—	
13	38,17	61,83	128,0	—	—	
14	39,07	60,93	140,3	—	—	
15	43,32	56,68	146,6	—	—	
16	48,40	51,60	160,0	—	—	
17	51,33	48,67	161,0	—	—	
18	53,12	46,88	—	163,0	—	Переходная точка <i>Л</i> .
19	53,88	46,12	164,0	—	—	Твердые зернистые кристаллы.

№	Атомные проценты.		Температуры кристаллизации.			ПРИМѢЧАНІЯ.
	Hg.	Cs.	Начало.	Переходныя точки.	Эвтектики.	
20	54,35	45,65	165,0	—	—	Твердые зернистые кристаллы.
21	54,44	45,56	165,2	—	—	
22	56,85	43,15	166,0	—	—	
23	58,17	41,83	169,5	—	—	
24	59,58	40,42	—	171,0	—	Переходная точка К.
25	61,27	38,73	184,0	—	170,4	
26	61,76	38,24	186,02	—	170,3	
27	62,42	37,58	192,0	188,0	170,4	
28	63,49	36,51	199,0	„	171,0	
29	64,52	35,48	204,5	188,6	171,2	
30	65,19	34,81	206,0	188,0	171,0	
31	65,79	34,21	207,6	185,0	171,0	
32	66,40	33,60	208,2	188,0	—	Дистектическая точка Н.
33	67,01	32,99	205,8	—	141,5	
34	68,12	31,88	202,8	—	140,4	
35	69,88	30,12	194,0	—	138,5	
36	71,12	28,88	185,0	—	140,7	
37	72,25	27,75	172,6	—	140,4	
38	72,46	27,54	165,0	—	137,0	
39	74,77	25,23	149,0	—	138,3	
40	75,38	24,62	146,6	—	139,0	
41	75,75	24,25	—	—	139,5	Эвтектика G.
42	76,22	23,78	150,5	—	138,0	

№№	Атомные проценты.		Температуры кристаллизации.			ПРИМЪЧАНІЯ.
	Hg.	Cs.	Начало.	Переходныя точки.	Эвтектики.	
43	76,61	23,29	—	—	136,7	
44	76,79	23,21	—	—	138,9	
45	78,40	21,60	159,5	—	138,5	
46	79,43	20,57	162,0	—	139,0	
47	79,93	20,07	163,5	—	—	Дистектическая точка <i>F</i> .
48	80,91	19,09	161,0	—	152,0	
49	81,60	18,40	156,7	—	151,0	
50	82,60	17,40	—	—	152,0	Эвтектика <i>E</i> .
51	83,06	16,94	153,3	—	—	
52	83,54	16,46	154,1	—	—	
53	83,72	16,28	155,0	—	—	
54	85,22	14,78	156,8	—	—	
55	85,80	14,20	157,7	—	—	Дистектическая точка <i>D</i> .
56	86,34	13,66	157,3	12,0	—	
57	87,03	12,97	156,7	»	—	
58	87,47	12,53	156,0	»	—	
59	87,72	12,28	154,7	»	—	
60	88,13	11,87	153,7	»	—	
61	88,66	11,34	152,0	»	—	
62	89,23	10,77	147,0	»	—	
63	89,53	10,47	142,0	»	—	
64	90,04	9,96	140,0	»	—	
65	90,09	9,91	136,0	»	—	



№№	Атомные проценты.		Температуры кристаллизации.			ПРИМѢЧАНІЯ.
	Hg.	Cs.	Начало.	Переход- ные точки.	Эвтек- тики.	
66	90,16	9,84	132,8	9,0	—	
67	90,76	9,24	132,0	»	—	
68	91,22	8,78	125,1	»	—	
69	91,30	8,70	118,1	9,4	—	
70	91,79	8,21	112,6	»	—	
71	92,10	7,90	108,2	»	—	
72	92,42	7,58	—	»	— 45,0	
73	92,50	7,50	97,3	10,8	»	
74	92,57	7,43	101,2	»	»	
75	92,87	7,13	93,6	»	»	
76	93,11	6,89	—	13,0	— 45,5	
77	93,36	6,64	86,1	»	»	
78	93,40	6,60	77,9	10,8	»	
79	93,64	6,36	73,3	13,1	»	Переходная точка С.
80	94,10	5,90	6,7	—	»	
81	95,10	4,90	7,1	—	»	
82	95,88	4,12	— 9,2	—	— 46,2	
83	96,29	3,71	— 26,5	—	— 44,2	
84	97,75	2,25	—	—	— 46,6	Эвтектика В.
85	98,72	1,28	— 44,8	—	— 46,6	
86	99,01	0,99	— 43,5	—	— 48,8	
87	99,55	0,45	— 41,7	—	— 47,0	
88	100,00	0,00	— 39,4	—	—	

считать вѣтви  $LHG$ ,  $GFE$  и  $EDC$ , которымъ принадлежать три температурныхъ максимума  $H$ ,  $F$  и  $D$ , доказывающихъ съ несомнѣнностью существованіе трехъ опредѣленныхъ соединений или меркуридовъ, а именно:

димеркурида цезія . . . . .	$CsHg_2$
тетра - " " " " " " . . . . .	$CsHg_4$
гекса - " " " " " " . . . . .	$CsHg_6$

Всѣ эти вещества плавятся безъ разложенія при температурахъ дистектическихъ точекъ  $H$ ,  $F$  и  $D$  ( $208,2^\circ$ ,  $163,5^\circ$  и  $157,7^\circ$ ), которыя значительно превышають температуру плавленія чистыхъ металловъ, составляющихъ систему.

Подобно тому, какъ это наблюдается для амальгамъ натрія и калия, высшая точка  $H$  цезіевой диаграммы принадлежитъ димеркуриду  $CsHg_2$ . Последнее соединеніе выдѣляется въ видѣ твердой фазы, составъ которой весьма близко выражается отношеніемъ атомовъ  $Cs: Hg = 1:2$  при всѣхъ измѣненіяхъ концентраціи жидкаго сплава отъ  $59,58\%$  ат.  $Hg$  ( $K$ ) до  $75,75\%$  ат.  $Hg$  ( $G$ ). Основаніемъ для подобнаго заключенія является то обстоятельство, что обѣ горизонтальныя линіи  $Kk$  и  $Gg$ , отвѣчающія переходной и эвтектической точкамъ  $K$  и  $G$ , доходятъ до ординаты  $66,67\%$  ат.  $Hg$ . При увеличеніи содержанія ртути отъ  $65,79$  до  $67,01\%$ , т. е. всего на  $1,22\%$  ат.  $Hg$ , на кривыхъ охлажденія, записываемыхъ регистрирующимъ приборомъ, замѣчается съ большою отчетливостью смѣна въ положеніи конечныхъ пунктовъ интервала затвердѣванія: вмѣсто остановокъ при температурѣ переходной точки  $K$  при  $171,0^\circ$  появляются изгибы, свойственные эвтектикѣ  $G$  при  $139,5^\circ$ .

Если  $CsHg_2$  и даетъ твердые растворы съ избыткомъ своихъ компонентовъ, то концентрація ихъ очень незначительна; напри-  
мѣръ, на участкѣ  $HG$  она близка къ нулю, а для участка  $HK$  измѣненія состава твердой фазы не должны превышать  $0,5\%$  ат.  $Hg$  <sup>1)</sup>.

На кривыхъ охлажденія сплавовъ съ  $62,4—65,8\%$  ат.  $Hg$  за-

<sup>1)</sup> Для аналогичнаго по типу димеркурида калия  $KHg$ , изслѣдованіе кривыхъ охлажденія, произведенное Н. Курнаковымъ и Н. Пушинымъ, показало что это соединеніе выдѣляется въ чистомъ состояніи, т. е. съ неизмѣннымъ отношеніемъ атомовъ  $K: Hg = 1:2$  изъ калиевыхъ амальгамъ, содержащихъ болѣе  $66,67\%$  ат.  $Hg$ . Наоборотъ, сплавы съ концентраціей менѣе  $66,67\%$  ат.  $Hg$  даютъ при застываніи твердые растворы, составъ которыхъ мѣняется отъ  $64,60$  до  $66,67\%$  ат.  $Hg$ , или въ предѣлахъ ок.  $2,0\%$  (Ж. Р. Х. О. 37, 578).

чены очень слабыя остановки при постоянной температурѣ въ  $188^{\circ}$ , отмеченныя на табл. XXI горизонтальной линіей гг. По всей вероятности онѣ находятся въ связи съ полиморфнымъ превращеніемъ соединенія  $\text{CsHg}_2$ .

Замѣчательною особенностью цезіево-ртутной діаграммы представляется нахождение двухъ другихъ вѣтвей  $GFE$  и  $EDC$  съ эвтектическими точками  $F$  и  $D$ . Какъ извѣстно, въ калиевыхъ и рубидіевыхъ амальгамахъ соотвѣтствующія соединенія плавятся съ разложениемъ въ переходныхъ точкахъ и для опредѣленія состава меркуридовъ приходится прибѣгать къ непрямымъ методамъ.

Для цезіевыхъ сплавовъ рѣшеніе этого вопроса значительно облегчается, такъ какъ положеніе максимумовъ  $F$  и  $D$  даетъ посредственные указанія относительно состава выделяющихся веществъ.

Вѣтвь  $GFE$  ( $75,75-82,60\%$  ат. Hg) опредѣляетъ границы существованія тетрамеркурида  $\text{CsHg}_4$  въ соприкосновеніи съ жидкими сплавами. Эвтектическія линіи  $Gg'$  и  $eE$  заканчиваются при концентраціи около  $20\%$  ат. Hg, что указываетъ на постоянное состава твердой фазы и отсутствіе твердыхъ растворовъ затѣваемыхъ концентрацій.

Болѣе значительное протяженіе, по сравненію съ предыдущей, имѣетъ вѣтвь  $EDC$  ( $82,60-94,05\%$  ат. Hg), соотвѣтствующая тетрамеркуриду  $\text{CsHg}_4$ .

Кривыя охлажденія на участкѣ  $ED$  не имѣютъ вторыхъ остановокъ при температурѣ эвтектической точки  $E$ , что свидѣтельствуетъ о выдѣленіи твердыхъ растворовъ. Интервалъ затвердѣванія послѣднихъ очень невеликъ; максимальная его величина для сплавовъ съ  $83\%$  ат. Hg не превышаетъ  $2^{\circ}$ , почему линіи, выражающія концентраціи жидкихъ и твердыхъ фазъ,  $ED$  и  $D$  проходятъ очень близко другъ отъ друга.

Образованіе твердыхъ растворовъ стоитъ въ связи съ относительно медленнымъ повышеніемъ температуры отъ эвтектической точки  $E$  до максимума  $D$ , который находится при  $85,5-85,8\%$  ат. Hg и близко подходитъ къ отношенію атомовъ  $\text{Cs} : \text{Hg} = 1 : 6$ , соответствующему  $85,71\%$  ат. Hg.

Кривыя охлажденія сплавовъ съ  $83,0-85,7\%$  ат. Hg были продолжены до  $20^{\circ}-25^{\circ}$ , но при этомъ не найдено никакихъ указаній на распаденіе твердой фазы. На табл. XXI линія  $E_1E_2$ , представляющая равновѣсіе между кристаллами  $\text{CsHg}_4$  и твердыми растворами  $\text{CsHg}_6$ , проведена въ предположеніи, что концентрація



последнихъ въ точкѣ  $E$  не измѣняется съ пониженіемъ температуры.

При увеличеніи содержанія ртути болѣе 85,8% ат. температура начала кристаллизаціи быстро падаетъ и около  $13,1^\circ$ , въ переходной точкѣ  $C$ , наблюдается превращеніе съ образованіемъ новаго вещества. Вслѣдствіе значительныхъ интерваловъ температуры это превращеніе могло быть записано на фотограммахъ, начиная съ 90% ат. Hg, въ видѣ весьма рѣзкой и продолжительной остановки. Весьма вѣроятно, что последняя свойственна всѣмъ сплавамъ участка  $DC$  (линія  $cC$ ). Такое отношеніе указываетъ на постоянство состава гексамеркурида цезія при выдѣленіи его изъ жидкихъ амальгамъ съ 85,71—93,64% ат. Hg.

Подобныя же свойства мы замѣчаемъ для аналогичнаго по типу гексакадмида  $\text{NaCd}_6$  <sup>1)</sup>. Для этого соединенія наблюдается постоянство атомнаго отношенія  $\text{Hg} : \text{Na} = 6 : 1$  въ твердой фазѣ при кристаллизаціи изъ сплавовъ съ содержаніемъ болѣе 85,71% ат. Hg ( $\text{Hg} : \text{Na} > 6$ ) и образованіе твердыхъ растворовъ при жидкихъ фазахъ съ отношеніемъ  $\text{Hg} : \text{Na} < 6$ .

Выше было установлено, что въ переходной точкѣ  $C$  при  $13,1^\circ$  гексамеркуридъ превращается въ новое соединеніе, которому принадлежитъ вѣтвь  $CB$  диаграммы, заканчивающаяся въ эвтектикѣ  $B$  при  $-46,6^\circ$ . Въ настоящее время не имѣется опредѣленныхъ данныхъ для установленія формулы этого вещества. Принимая во вниманіе величину атомнаго отношенія  $\text{Hg} : \text{Na} = 14,7 : 1$  въ переходной точкѣ  $C$ , можно допустить, что составъ даннаго меркурида выражается формулой  $\text{CsHg}_n$ , гдѣ  $n$  долженъ находиться между слѣдующими предѣлами:

$$14 > n > 6.$$

Несомнѣнно, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ соединеніемъ того же общаго типа, представители котораго часто встрѣчаются среди меркуридовъ и кадмидовъ щелочныхъ металловъ. Подобно цезіевому соединенію, эти тѣла плавятся съ разложеніемъ въ переходныхъ точкахъ, превращаясь въ гексаметаллиды, отчего ихъ составъ до сихъ поръ не можетъ считаться окончательно установленнымъ.

Для амальгамъ рубидія были проведены термометрическія наблюденія начальныхъ температуръ кристаллизаціи въ предѣлахъ

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и А. Кузнецовъ. Ж. Р. Х. О. 38, 816 (1906).

Т а б л и ц а 2.

Сплавы рубидія съ ртутью.

№№	Атомные проценты.		Температуры кристаллизаціи.		П Р И М Ъ Ч А Н І Я.
	Hg.	Rb.	Начало.	Переходная точка.	
1	85,36	14,64	147,°7	137°	
2	86,63	13,37	138,°8	136,°5	Переходная точка Q.
3	87,41	12,59	132,°3	—	
4	88,05	11,95	127,°5	—	
5	89,29	10,71	117,°2	—	
6	90,15	9,71	104,°5	—	
7	90,96	9,04	91,°4	—	
8	91,69	8,31	78,°3	70,°3	
9	91,90	8,10	74,°5	70,°3	
10	92,05	7,95	70,°5	70,°3	
11	92,13	7,87	69,°1	70,°3	
12	92,20	7,80	—	70,°2	Переходная точка R.
13	92,45	7,55	69,°4	—	
14	92,68	7,32	68,°5	—	
15	93,12	6,88	66,°3	—	
16	93,70	6,30	62,°7	—	
17	94,36	5,64	56,°9	—	
18	95,23	4,77	48,°5	—	
19	96,03	3,97	36,°6	—	
20	96,69	3,31	26,°4	—	

отъ 85,3 до 96,7% ат. Hg. Эти данныя приведены на табл. 2 и изображены въ видѣ пунктирной линіи  $PQRS$  на табл. XX.

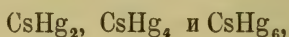
По сравненію съ калиевыми и цезіевыми амальгамами вѣтвь  $QR$  должна принадлежать гексамеркуриду рубидія  $RbHg_6$ , плавящемуся съ разложеніемъ въ переходной точкѣ  $Q$  при  $136,5^\circ$ . Нижней границей существованія этого вещества является переходная точка  $R$ , соответствующая  $70,2^\circ$  и атомному отношенію  $Hg : Rb = 11,79 : 1$ ; здѣсь начинается выдѣленіе другого, болѣе богатаго ртутью соединенія, аналогичнаго по составу съ кубическимъ калиевымъ меркуридомъ, а также съ указаннымъ выше цезіевымъ производнымъ, которому принадлежитъ вѣтвь  $CB$ .

Отношеніе атомовъ щелочнаго металла  $M$  къ ртути въ верхнихъ переходныхъ точкахъ наиболѣе богатыхъ ртутью меркуридовъ равняется:

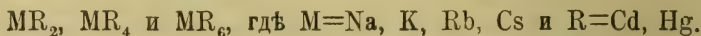
	$M : Hg$
для $K$ - меркурида	$1 : 10,56$ (точка $O$ ) <sup>1)</sup>
• $Rb$ -	$1 : 11,79$ (• $R$ )
• $Cs$ -	$1 : 14,7$ (• $E$ )

Изъ сопоставленія этихъ чиселъ видно, что величина коэффициента  $n$  въ общей формулѣ  $MHg_n$  ( $M=K, Rb, Cs$ ) не должна быть болѣе 10, но для окончательнаго рѣшенія вопроса необходимъ новый фактический матеріалъ.

На основаніи приведенныхъ въ настоящей работѣ данныхъ мы должны считать установленнымъ существованіе слѣдующихъ трехъ соединеній



относящихся къ тремъ общимъ типамъ:



Постоянство и распространеніе этихъ типовъ являются нагляднымъ доказательствомъ, что названные меркуриды и кадмиды дѣйствительно принадлежать къ опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ, т. е. подчиняются основному закону постоянныхъ и кратныхъ пропорцій.

Между тѣмъ взаимныя соединенія металловъ представляютъ такую область, въ которой приходится встрѣчаться съ сильно развитою способностью къ образованію твердыхъ растворовъ. Такъ напримѣръ, гексаметаллиды  $CsHg_6$  и  $NaCd_6$  даютъ твердые растворы

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 31, 940 (1899); Zeit. anorg. Chem. 33, 453 (1900).



ольно значительной концентраціи съ избыткомъ ртути и кадмія. По аналогичныхъ примѣровъ въ настоящее время непрерывно увеличивается, такъ что, несомнѣнно, мы имѣемъ здѣсь предъ со-  
весьма общее явленіе.

Указанныя отношенія не только затрудняютъ нахожденіе формы для изслѣдуемыхъ веществъ, но и приводятъ къ заключенію, что характеристика опредѣленнаго химическаго соединенія не на-  
ходится въ обязательной связи съ постоянствомъ концентраціи одной фазы въ равновѣсной системѣ.

С.-Петербургъ.

Политехническій Институтъ.

Лабораторія общей химіи.

---

химической лабораторіи С-Петербургскаго Политехническаго  
Института.

Соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ анили-  
номъ и фенилгидразиномъ <sup>1)</sup>).

Б. Н. Меншуткина.

Амины легко дѣйствуютъ на эфираты бромистаго и іодистаго магнія по общему типу такихъ реакцій: выдѣляется эфиръ и обра-  
зуется соединеніе галоиднаго магнія со взятымъ аминомъ. Такъ  
какъ жирные амины представляютъ собою вещества, не особенно  
благопріятныя для работы, то я изслѣдовалъ подробно лишь соединенія  
бромистаго и іодистаго магнія съ анилиномъ, а также соединеніе  
іодистаго съ фенилгидразиномъ.

I. Соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ анилиномъ.

Въ литературѣ описано большое число соединеній, образуемыхъ  
органическими солями съ анилиномъ. Краткій обзоръ наиболѣе  
важныхъ изъ подобныхъ соединеній я привелъ въ подробной  
статѣ <sup>2)</sup>).

---

<sup>1)</sup> Доложено Русскому Химическому Обществу 5 января 1906 года.  
Р. Х. О. 38, 5.

<sup>2)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 6, 77 (1906).

Число соединеній солей съ анилиномъ довольно значительно и можетъ, по всей вѣроятности, быть еще значительно увеличеннымъ. Наиболѣе часто встрѣчаются соединенія, въ которыхъ на частицу соли приходится двѣ частицы анилина; это вѣроятно наиболѣе прочный типъ соединеній, но несомнѣнно могутъ существовать для тѣхъ-же солей и соединенія съ болѣе большимъ числомъ частицъ анилина. Лишь подробное изслѣдованіе кривыхъ растворимости этихъ соединеній въ анилинѣ можетъ дать отвѣтъ на вопросъ, сколько соединеній образуетъ данная соль съ анилиномъ; такихъ изслѣдованій пока еще совершенно не произведено. Далѣе, насколько можно видѣть изъ описаній полученныхъ соединеній, анилинъ образуетъ довольно прочныя соединенія, почти всѣ растворяющіяся въ спиртѣ, а зачастую и въ водѣ, безъ разложенія. Наболѣе прочны повидимому соединенія съ галоидными металлами; они вѣроятно могутъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ плавиться безъ разложенія, какъ напр.  $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , который даже перегоняется безъ разложенія.

Перейдемъ теперь къ соединеніямъ галоидныхъ солей магнія съ анилиномъ.

### 1. Соединенія бромистаго магнія съ анилиномъ.

Двуэфиратъ бромистаго магнія вступаетъ въ реакцію съ анилиномъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ, настолько значительнымъ, что этиловый эфиръ отгоняется самъ собою и остается соединеніе бромистаго магнія съ анилиномъ. Составъ получающагося соединенія зависитъ отъ относительныхъ количествъ бромистаго магнія и анилина; наиболѣе богатое анилиномъ соединеніе имѣетъ составъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , потомъ получено соединеніе  $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и наконецъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Изслѣдованіе кривой растворимости бромистаго магнія въ анилинѣ показало, что система эта характеризуется тремя кривыми, пересѣкающимися между собою. Всего опредѣлено было въ этой системѣ 41 точка; полученные данныя собраны въ таблицѣ 1 и представлены графически на табл. XXI, гдѣ обозначены и всѣ наблюденныя точки.

Первая кривая системы бромистый магній—анилинъ простирается до  $103^\circ$ , гдѣ происходитъ переломъ, при составѣ системы 7,84%  $\text{MgBr}_2$  и 92,16% анилина, что отвѣчаетъ примѣрно формулѣ  $\text{MgBr}_2 \cdot 23,5\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . По этой вѣтви кривой кристаллической фазой является соединеніе бромистаго магнія съ шестью частицами анилина. Оно

Таблица 1.

Система бромистый магний—анилинъ.

Температура.	Содержание въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержание въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.	Разность.	Температура.	Содержание въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержание въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ молекулярныхъ процентахъ.	Разность.
I. Кривая растворимости $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ анилинѣ.									
	%		%			%	2,2	%	0,41
10°	3,2		0,51		80°	9,7		1,71	
		0,3		0,08			3,3		0,68
20	3,5		0,59		90	12,8		2,39	
		0,4		0,08			2,3		0,47
30	3,9		0,67		95	15,1		2,86	
		0,5		0,1			3,4		0,77
40	4,4		0,77		100	18,5		3,63	
		0,7		0,1			3,5		0,93
50	5,1		0,87		102	22,0		4,56	
		0,9		0,18			5,5		1,44
60	6,0		1,05		03	27,5		6,0	
		1,5		0,25					
70	7,5		1,3						
II. Кривая растворимости $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ анилинѣ.									
103	24,0		4,87						
		0,1		0,03			2,0		0,58
110	24,1		4,90		190	30,3		6,7	
		0,2		0,1			3,2		1,1
120	24,3		5,00		200	33,5		7,8	
		0,3		0,11			5,0		1,8
130	24,6		5,11		210	38,5		9,6	
		0,3		0,12			6,5		2,1
140	24,9		5,23		220	45,0		11,7	
		0,5		0,14			3,0		1,6
150	25,4		5,37		225	48,0		13,3	
		0,6		0,17			7,0		2,7
160	26,0		5,54		230	55,0		16,0	
		0,8		0,22			10,0		7,7
170	26,8		5,76		234	65,0		23,7	
		1,5		0,36			11,3		11,2
180	28,3		6,12		237	76,3		34,9	
III. Кривая растворимости $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ анилинѣ.									
237	76,3		34,9				0,8		,0
		0,3		0,6	260	78,1		37,3	
240	76,6		35,5				0,9		1,3
		0,7		0,8	270	79,0		38,6	
250	77,3		36,3						

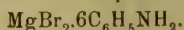


кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ пластинокъ, по всей вѣроятности трехклиномѣрной системы. Анализъ кристалловъ далъ:

0,1880 гр. вещества потребовали при титрованіи 5,1 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант.  $\text{e}_1\text{o}$  отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br).

Найденно.

Требуется по теоріи для формулы



Br 21,43%

21,53%.

Это же соединеніе,  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , образуется также и при сливаніи спиртовыхъ растворовъ бромистго магнія и анилина; изъ спиртоваго раствора оно кристаллизуется довольно хорошо. Водой соединеніе это (какъ и всѣ другія нижеописанныя соединенія бромистаго магнія съ анилиномъ) разлагается, причемъ образуется шестиводный бромистый магній, а выдѣлившійся анилинъ образуетъ плавающій на поверхности воднаго раствора слой.

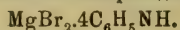
Послѣ перелома начинается вторая кривая, идущая почти вертикально вверхъ. Первая кривая можетъ быть продолжена на небольшое притяженіе за переломъ, если исходить изъ анилина и шестиаанилиннаго соединенія бромистаго магнія; мнѣ удалось довести ее до содержанія въ системѣ 9,04%  $\text{MgBr}_2$ , т. е. до состава  $\text{MgBr}_2 \cdot 20\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , при температурѣ  $103,5^\circ$ — $104^\circ$ .

Вторая кривая, въ общемъ имѣющая такой-же видъ, идетъ отъ  $103^\circ$  до второй точки перелома, лежащей около  $237^\circ$  при составѣ системы 25,2%  $\text{MgBr}_2$  и 74,8% анилина, т. е. до  $\text{MgBr}_2 \cdot 5,87\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . По всей этой кривой кристаллизуется вещество въ видѣ иголочекъ. Переходъ системъ, заключающихъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  какъ кристаллическую фазу, въ эту новую систему происходитъ около  $104^\circ$ ; переходъ очень замѣтенъ, такъ какъ образующіяся длинныя иглы, пронизывающія содержимое трубочки во всѣхъ направленіяхъ, сразу дѣлаютъ массу трудноподвижной—образуется изъ этихъ иголокъ какъ бы войлокъ. Составъ этихъ длинныхъ иголокъ, промытыхъ эфиромъ и прожатыхъ въ пропускной бумагѣ, отвѣчаетъ формулѣ  $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , какъ видно изъ слѣдующаго анализа:

0,2250 гр. вещества потребовали при титрованіи 8,15 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0079 гр. брома).

Найденно.

Требуется по теоріи для формулы



Br 28,61%

28,73%.

Третья кривая, начинающаяся при  $237^\circ$ , прослѣжена лишь на небольшомъ протяженіи; подобно другимъ кривымъ, она начинается

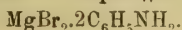
часткомъ, идущимъ почти вертикально вверхъ. Составъ кристаллической фазы отвѣчаетъ соединенію  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Кривая эта прослѣжена лишь до  $270^\circ$ ; уже начиная съ  $220^\circ$  система начинаетъ селѣть, а выше  $260^\circ$ —бурѣетъ, причемъ вѣроятно начинается разложение.

Соединеніе  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , отвѣчающее этой кривой, образуется въ мелкихъ кристалликахъ при сливаніи эфирныхъ растворовъ нилина и эфирата бромистого магнія. Составъ этихъ кристалловъ предѣляется такими цифрами анализа:

0,1361 гр. вещества потребовали при титрованіи 7,4 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

Найденно.

Требуется по теоріи для формулы



Br 42,96%

43,18%.

Это соединеніе растворяется въ спиртѣ безъ разложенія и, какъ слѣдовало ожидать по кривой растворимости, разлагается при высокой температурѣ безъ плавленія.

## 2. Соединенія йодистого магнія съ анилиномъ.

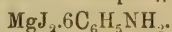
Данныя растворимости (опредѣлены 30 точекъ) получающихся здѣсь соединеній въ анилинѣ приведены въ слѣдующей таблицѣ 2, графическое изображеніе—на рис. 1. Взаимодѣйствіе эфирата йодистого магнія съ анилиномъ тоже протекаетъ съ выдѣленіемъ довольно значительнаго количества теплоты.

Кривая растворимости йодистого магнія въ анилинѣ составлена изъ нѣсколькихъ вѣтвей. Кристаллической фазой первой кривой является соединеніе  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , кристаллизующееся въ кристаллахъ, напоминающихъ ромбоэдръ. Только-что приготовленные они совершенно безцвѣтны, но желтѣютъ при храненіи. Промытые нѣсколько разъ эфиромъ и прожатые въ бумагѣ они были проанализованы.

0,1598 гр. кристалловъ потребовали при титрованіи 3,85 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. его отвѣчаетъ 0,012549 гр. J).

Найденно.

Требуется по теоріи для формулы



J 30,23%

30,35%

ТАБЛИЦА 2.

Растворимость  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  въ анилинѣ.

Температура.	Содержаніе $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ молекулярныхъ процен-тахъ.	Разность.	Температура.	Содержаніе $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ въ молекулярныхъ процен-тахъ.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	3,3		0,38	0,02	140°	11,6	1,8	1,48	0,26
20	3,5	0,2	0,40	0,03	145	14,0	2,4	1,8	0,32
40	3,7	0,2	0,43	0,04	150	17,5	3,5	2,2	0,4
60	3,9	0,2	0,47	0,02	155	22,1	4,6	3,1	0,9
70	4,1	0,2	0,49	0,02	160	27,5	5,4	4,1	1,0
80	4,3	0,2	0,51	0,03	170	38,0	10,5	6,4	2,3
90	4,6	0,3	0,54	0,04	180	52,0	14,0	10,6	4,2
100	5,0	0,4	0,58	0,09	188	64,5	12,5	16,8	6,2
110	5,8	0,8	0,67	0,18	200	65,9		17,8	
120	7,0	1,2	0,85	0,17	210	67,2	1,3	18,7	0,9
130	8,5	1,5	1,02	0,2	220	68,5	1,3	19,6	0,9
135	9,8	1,3	1,22		230	69,8	1,3	20,5	0,9

Соединеніе  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  растворяется хорошо въ метиловомъ спиртѣ и кристаллизуется изъ раствора безъ разложенія. Анализъ перекристаллизованнаго изъ метиловаго спирта соединенія далъ слѣдующій результатъ:

0,1925 гр. кристалловъ потребовали прититрованія 4,65 куб. сант. раст-вора  $\text{AgNO}_3$ .

Найденно.

Требуется по теоріи для формулы



J 30,31%

30,35%



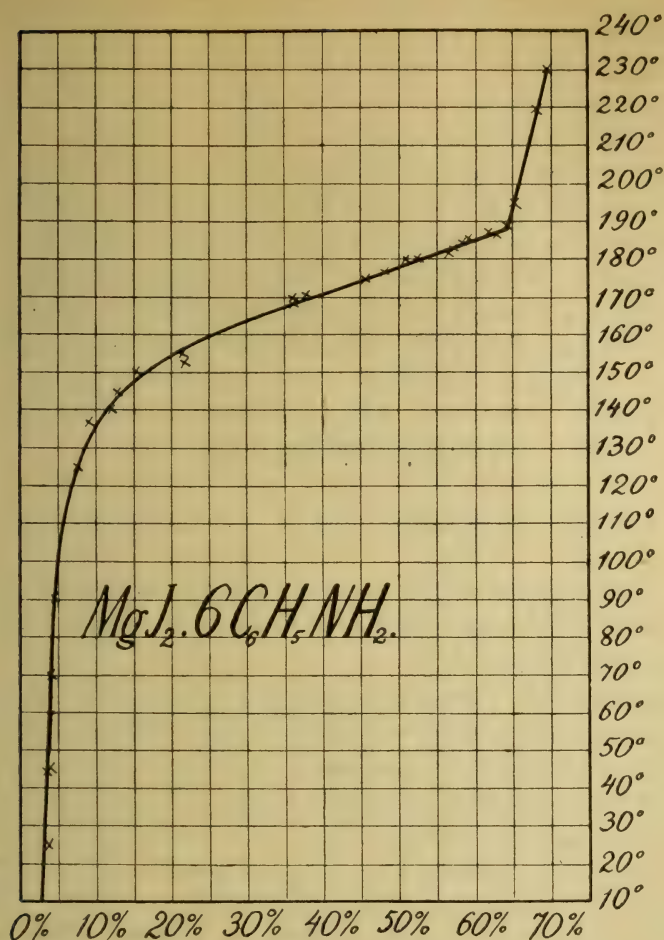


Рис. 1. Растворимость  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  въ анилинѣ. По ординатамъ отложена температура, по абсциссамъ—составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

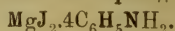
Переломъ первой кривой наблюдается при  $188^\circ$ — $189^\circ$ , при содержаніи  $21,5\%$   $\text{MgJ}_2$ , т. е. при составѣ, отвѣчающемъ приблизительно формулѣ  $\text{MgJ}_2 \cdot 10,9\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Вторая кривая отвѣчаетъ соединенію  $\text{MgJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , кристаллизующемуся въ таблицахъ. Соединеніе это образуется также при сливаніи эфирныхъ растворовъ анилина и эфирата йодистаго магнія; его составъ установленъ анализомъ:

0,1818 гр. вещества потребовали при титрованіи 5,65 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

Найдено.

Требуется по теоріи для формулы



J 39,05%

39,03%

Подобно соединеніямъ бромистаго магнія съ анилиномъ соединенія іодистаго магнія растворяются въ этиловомъ спиртѣ безъ разложенія и разлагаются водою съ выдѣленіемъ анилина.

Въ общемъ наблюдается у этой системы переломъ первой кривой при значительно болѣе высокой температурѣ и при большемъ содержаніи іодистаго магнія по сравненію съ системой  $\text{MgBr}_2$ —анилинъ. Растворы получаются здѣсь густые, быстро желтѣющіе при нагреваніи около  $200^\circ$ , такъ что наблюденія при температурахъ болѣе высокихъ производить довольно трудно.

### 3. Соединенія бромистаго магнія съ фенилгидразиномъ.

Въ литературѣ извѣстно довольно значительное число соединений солей съ фенилгидразиномъ; литературный обзоръ помѣщенъ въ подробной статьѣ <sup>1)</sup>.

Фенилгидразинъ способенъ, подобно анилину, образовать молекулярныя соединенія съ самыми разнообразными солями; несомнѣнно, что можно приготовить еще массу другихъ соединений, кромѣ описанныхъ до настоящаго времени. Соединенія эти въ большинствѣ случаевъ могутъ кристаллизоваться безъ разложенія изъ спиртовыхъ и водныхъ растворовъ; многія плавятся безъ разложенія. Поэтому изслѣдованія системъ, образованныхъ солью и фенилгидразиномъ, могутъ быть предприняты для многихъ солей; по всей вѣроятности системы эти будутъ характеризоваться кривыми, аналогичными полученнымъ мною для системы бромистый магній—фенилгидразинъ.

Фенилгидразинъ дѣйствуетъ на двуэфиратъ бромистаго магнія съ разогрѣваніемъ; образуются почти сейчасъ же кристаллы соединенія бромистаго магнія съ фенилгидразиномъ. Изслѣдованіе растворимости этого соединенія въ фенилгидразинѣ представляло нѣкоторыя затрудненія: съ одной стороны—вслѣдствіе густоты получающихся растворовъ нельзя ручаться за то, что анализированные растворы были вполне насыщенными; съ другой—присутствіе фенил-

<sup>1)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 6, 92 (1906).

гидразина нѣсколько затрудняетъ опредѣленіе брома титрованіемъ азотносеребряной солью; приходится работать въ присутствіи большихъ количествъ азотной кислоты. Поэтому на полученные данныя растворимости, приведенныя въ таблицѣ 3, нельзя смотрѣть, какъ на совершенно точныя; они даютъ лишь общее понятіе о ходѣ кривой растворимости. Графическое изображеніе этой кривой дано на рис. 2, гдѣ отмѣчены всѣ наблюденныя точки (30).

Кривыя растворимости соединенія бромистаго магнія съ фенилгидразиномъ въ фенилгидразинѣ, подобно другимъ случаямъ, когда соль образуетъ съ растворителемъ нѣсколько соединеній, состоитъ въ изслѣдованной своей части изъ двухъ пересѣкающихся кривыхъ.

Т а б л и ц а 3.

Система  $\text{MgBr}_2$ —фенилгидразинѣ.

Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.			Разность.	Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ въ вѣсовыхъ процентахъ.			Разность.
	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ въ молекулярныхъ процент.			Разность.		Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ въ молекулярныхъ процент.			Разность.
I. Растворимость $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ въ фенилгидразинѣ.									
	%		%			%		%	
20°	3,0		0,44		70°	23,5	7,1	3,9	1,4
		1,7		0,24			9,5		2,1
30	4,7		0,68		80	33,0		6,0	
		2,3		0,24			11,5		3,2
40	7,0		0,92		90	44,5		9,2	
		3,5		0,58			10,3		4,3
50	10,5		1,5		99	54,8		13,5	
		5,9		1,0					
60	16,4		2,50						
II кривая.									
							3,6		2,2
100	54,8		13,5		160	64,4		19,1	
		3,0		1,5			4,0		3,0
120	57,8		15,0		180	68,4		21,1	
		3,0		1,9			5,0		4,3
140	60,8		16,9		200	73,4		26,4	



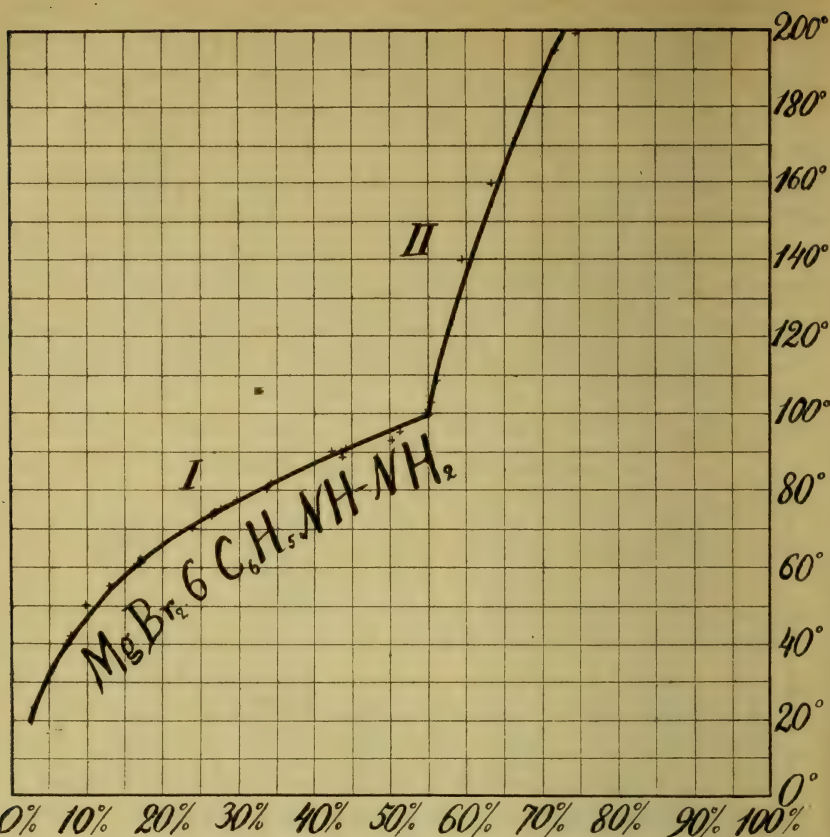


Рис. 2. Растворимость бромистаго магнія въ фенилгидразинѣ. По ординатамъ отложены температуры, по абсциссамъ—составъ въ вѣсовыхъ процентахъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ .

Первая кривая простирается до 100, гдѣ она имѣетъ переломъ при содержаніи 12,1%  $\text{MgBr}_2$ , что отвѣчаетъ составу  $\text{MgBr}_2 \cdot 12,4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ . Кристаллическая фаза, отвѣчающая этой кривой, кристаллизуется въ длинныхъ иглочкахъ и имѣетъ составъ шести-фенилгидразиннаго соединенія бромистаго магнія:

1. 0,0870 гр. кристалловъ, промытыхъ эфиромъ (въ которомъ они не растворяются) и прожатыхъ въ бумагу, потребовали при титрованіи 2,05 куб. сант. раствора азотсеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br),

2. 0,0585 кристалловъ потребовали 1,4 куб. сант. такого же раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Н а й д е н о.

1	2
Br 18,61%	18,9%

Требуется по теоріи для  
формулы  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ .  
19,2%

Подобно тому, что мы видѣли у анилина, и здѣсь переломъ первой кривой происходитъ очень далеко отъ состава, отвѣчающаго составу кристаллической фазы. По второй кривой кристаллическая фаза выдѣляется въ видѣ пластинокъ; состава ея опредѣлить не могъ. Вѣроятно, судя по аналогіи съ анилиномъ, это—четыре-фенилгидразинный бромистый магній. Около  $200^{\circ}$  уже начинается разложеніе, выражающееся въ томъ, что выдѣляются пузырьки газа (вѣроятно азота), такъ что выше изслѣдовать кривую растворимости представляется невозможнымъ.

### В ы в о д ы.

Изъ описанныхъ въ этой статьѣ соединений бромистаго и іодистаго магнія съ анилиномъ и фенилгидразиномъ подробнѣе изслѣдована система бромистый магній—анилинъ. Система эта состоитъ по крайней мѣрѣ изъ трехъ кривыхъ: кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  въ анилинѣ, при  $104^{\circ}$  смѣняющейся кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; эта кривая въ свою очередь кончается при  $237^{\circ}$ ; слѣдующая кривая растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  продолжена до  $270^{\circ}$ , гдѣ начинается уже сильное разложеніе. Всѣ три соединенія съ анилиномъ выдѣлены; ни одно изъ нихъ не плавится безъ разложенія.

Менѣе прочны соединенія іодистаго магнія съ анилиномъ; для этой системы изслѣдованы кривыя растворимости  $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  до  $189^{\circ}$ , гдѣ кривая имѣетъ переломъ; далѣе идетъ кривая растворимости  $\text{MgI}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , изслѣдованная до  $230^{\circ}$ . Оба соединенія выдѣлены; они плавятся съ разложеніемъ и, подобно соединеніямъ бромистаго магнія съ анилиномъ, могутъ быть перекристаллизованы изъ спиртовыхъ растворовъ.

Фенилгидразинъ легко образуетъ соединеніе съ  $\text{MgBr}_2$  состава  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ; растворимость его изслѣдована до  $99^{\circ}$ , гдѣ начинается вторая кривая, относящаяся вѣроятно къ соединенію  $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ .

Сословка.

30 апрѣля 1906 г.

## Изслѣдованіе Висимо-Уткинскаго термолуминесцирующаго известняка

Н. Т. Бѣляева.

Мѣсторожденіемъ Висимо-Уткинскаго известняка являются берега рѣки Утки въ Нижнетагильскомъ округѣ; характерной особенностью, обратившей на него вниманіе, является его способность къ термолуминесценціи.

По предложенію профессора Чернова мною были изслѣдованы, выписанные имъ съ Урала, образцы этого известняка.

Уже по наружному виду известняка можно заключить о его неоднородности—такъ въ немъ замѣчаются темныя прослойки, а окраска его—зеленоватая въ большей части—иногда переходитъ въ желтовато-розовую. Онъ колется большей частью параллельными слоями, такъ что куски его имѣютъ обыкновенно видъ неправильныхъ пластинъ.

Химическій анализъ показалъ, что главной составной частью его является (ок. 99%)  $\text{CaCO}_3$ ; затѣмъ небольшая примѣсь  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{FeCO}_3$ , причемъ содержаніе примѣсей колеблется отъ едва замѣтныхъ слѣдовъ (въ разныхъ кускахъ) до 0,7% для Mn и до 0,3% для Fe.

Въ нѣкоторыхъ кускахъ, особенно въ тѣхъ, которые были изслѣдованы вскорѣ послѣ присылки образцовъ съ Урала (1903 годъ), при разламываніи и перетираніи ихъ замѣчались слѣды  $\text{H}_2\text{S}$ .

Въ нѣкоторыхъ образцахъ также была опредѣлена кремнекислота (до  $\frac{1}{2}\%$ ).

Всѣ три означенныя углекислыя соли принадлежатъ къ ряду изоморфныхъ ромбоэдрическихъ шпатовъ, и слѣдовательно мы имѣемъ основаніе считать Висимо-Уткинскій известнякъ агрегатомъ смѣшанныхъ кристалловъ углекислыхъ Ca, Mn и Fe и отнести его къ разряду кристаллическихъ твердыхъ растворовъ.

Химическій составъ известняка <sup>1)</sup> и способность къ термолуминесценціи аналогичны съ полученными искусственнымъ путемъ

<sup>1)</sup> Можетъ быть выраженъ формулой  $\text{CaCO}_3 + x \text{MnCO}_3 + y \text{FeCO}_3 +$ , гдѣ  $x$  и  $y$  измѣняются въ вышеуказанныхъ предѣлахъ.



. Видеманомъ твердыми растворами:  $\text{CaCO}_3 + x \text{MnCO}_3$ ;  $\text{CaSO}_4 + x \text{BaSO}_4$  и т. д.

По изслѣдованіемъ Е. Видемана и Г. Шмидта <sup>1)</sup> термолуминесцирующія тѣла при болѣе сильномъ нагрѣваніи теряютъ способность къ термолуминесценціи, причемъ утраченная способность восстанавливается подѣ влияніемъ «возбудителей» — свѣта, катодныхъ лучей, а также лучей электрической искры (Entladungsstrahlen). Г-нъ проф. Боргманъ наблюдалъ восстанавливающее дѣйствіе рентгеновыхъ лучей и урановыхъ солей <sup>2)</sup>, а г-жа Кюри говоритъ <sup>3)</sup> о восстанов. дѣйствіи лучей радія, причемъ обращаетъ вниманіе на возможность здѣсь химическихъ процессовъ.

Различные образцы известняка начинаютъ свѣтиться при температурахъ отъ  $160^\circ$  до  $180^\circ$ . При этомъ свѣченіе можетъ быть обнаружено при непрямомъ зрѣніи и при (соотвѣтственно градусамъ отъ 5—10) болѣе низкихъ температурахъ. Такимъ образомъ источникомъ видимой лучистой энергіи здѣсь нельзя считать исключительно тепловую энергію, т. е. мы наблюдаемъ аномальный случай свѣченія, а именно, какъ упомянуто было выше, термолуминесценцію.

Продолжительность свѣченія при температурахъ начала луминесценціи значительна, т. е. достигаетъ до  $\frac{1}{2}$  ч. и болѣе, причемъ интенсивность свѣченія мало по малу ослабѣваетъ.

Точныхъ результатовъ нужно ожидать отъ примѣненія термометровъ, опыты же съ обыкнов. электрич. печкой и параффиновой баней, вслѣдствіе колебанія температуръ ( $\pm 2—3^\circ$ ) не могутъ считаться окончательными.

По мѣрѣ повышенія температуры интенсивность свѣченія увеличивается, продолжительность же свѣченія при темпер. максимума интенсивности ( $200^\circ—220^\circ$ ) менѣе (приблизительно вдвое) продолжительности свѣченія при темп. начала его.

Повторныя нагрѣванія (послѣ слѣд. охлажденія) показываютъ каждый разъ соотв. интенсивность свѣченія, если только не перейдемъ температуру ок.  $300^\circ$  (критическая).

Эти данныя относятся къ образцамъ приблиз. одинакового вѣса (2 гр.), но различной формы.

По мѣрѣ уменьшенія размѣровъ замѣчается нѣкоторое умень-

<sup>1)</sup> Ueber Luminiscenz von festen Körpern und festen Lösungen. Ann. Chem. Phys., 6, 202—254. 1895.

<sup>2)</sup> C. R. 124 895. 1897.

<sup>3)</sup> Recherches sur les substances radioactives. Curie. 1905.

шеніе продолжительности свѣченія; что особенно замѣтно надъ мелкой пылью.

Цвѣтъ известняка, перегрѣтаго выше  $300^{\circ}$ , замѣтно не отличается по охлажденіи отъ не перегрѣтыхъ образцовъ; свойство мелкой пыли термолуминесцировать — отличаетъ известнякъ и аналог. ему тѣла отъ фосфоресц. тѣлъ, у которыхъ по изслѣдованію Клатта и Ленарда <sup>1)</sup> послѣ перетиранія теряется способность къ фосфоресценціи и прежняя нѣжная окраска измѣняется въ болѣе темную (Druckfarbe).

Съ цѣлью изслѣдовать, является ли постоянной температура термолуминесценціи, нѣсколько образцовъ известняка (вѣсомъ въ 2 гр.) были охлаждены въ жидкомъ воздухѣ до темп.— $180^{\circ}$ , при которой они находились до 2 ч. времени.

Еслибы на свѣченіе вліяла не температура, а и количество теплоты, то можно было ожидать, что образцы, вынутые изъ жидкаго воздуха, начнутъ свѣтиться при темп. ниже  $160^{\circ}$ . Съ этой цѣлью куски, вынутые изъ жидкаго воздуха, частью были оставлены при темпер.  $15^{\circ}$ , частью же нагрѣвались до  $100^{\circ}$  и выше (но менѣе  $130^{\circ}$ ),—никакого свѣченія замѣчено не было.

Не было также замѣчено и восстанавливающаго дѣйствія радія на перегрѣтый известнякъ, причемъ 3 куса по 2 гр. были въ теченіе 3 сутокъ подвергнуты дѣйствію 60 мгр. бромистаго радія.

Наиболѣе любопытнымъ въ этомъ известнякъ является то обстоятельство, что въ теченіе 3 лѣтъ, которыя я его наблюдаю, въ немъ незамѣтно не только уничтоженія, но и ослабленія луминесцирующей способности, тогда какъ въ тѣлахъ того же химическаго состава, но искусственно приготовленныхъ Видеманомъ (напр.  $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$  готовился осажденіемъ сѣрной кислотой съ соотвѣтственнымъ прибавленіемъ  $\text{MnSO}_4$  хлористаго кальція— $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{CaCO}_3 + x \text{MnCO}_3 \rightarrow$  осажденіемъ содой и т. д.; затѣмъ осадки нагрѣв. до темп.  $180^{\circ}$ — $100^{\circ}$  и подверг. «возбуждающему дѣйствію» катодныхъ лучей) способность къ свѣченію быстро падала ( $\gamma \text{CaCO}_3 + x \text{MnCO}_3$  исчезала черезъ 1 недѣлю); лишь  $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$  очень слабо луминесцир. черезъ 6 мѣсяцевъ.

Видеманъ, исходя изъ полученія искусственнымъ путемъ луминесцирующихъ соединений, высказалъ предложеніе, что подъ вліяніемъ «возбудителей» диссоціированныя частицы  $\text{MnCO}_3$  (аналогія съ электролитами) испытывали преимущественное воздѣйствіе лучей

<sup>1)</sup> Wied. Ann. L. 12, 42, 1903

возбужденіе), причемъ когда іоны раздѣляются («werden ganz voneinander getrennt») то начинается ихъ «странствованіе» по раствору.

Термолуминесція вызываетъ обратное соединеніе даже сильно разнесенныхъ іоновъ.

Если этотъ взглядъ примѣнимъ къ изслѣдованному известняку, то какіе «возбудители» могли вызвать столь долго сохраняющуюся способность къ термолуминесценціи? Нельзя ли видѣть тутъ вліяніе радіоактивныхъ веществъ?

По всей вѣроятности нужно искать въ другомъ объясненіи термолуминесценціи. Но въ чемъ?

Нѣсколько опытовъ, произведенныхъ мною съ нагреваніемъ известняка до  $180^\circ$  (температура свѣченія) показали, что при  $10-30$  мм. при этой температурѣ начинается выдѣленіе углекислаго газа; но опыты эти еще слишкомъ малочисленны, чтобы, основываясь на нихъ, дѣлать заключенія о характерѣ наблюдаемаго явленія. Это дѣло будущаго.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

### 359 Распределение $\text{SnCl}_4$ между водою и ксилоломъ.

Вл. И. Смирнова.

Изученіе распределенія вещества между двумя несмѣшивающимися растворителями, какъ методъ изслѣдованія, неоднократно применялся для рѣшенія вопроса о состояніи даннаго вещества въ растворѣ.

Такъ Нернстъ <sup>1)</sup> объясняетъ измѣненія коэффициента распределенія бензойной кислоты между водою и бензоломъ тѣмъ, что бензойная кислота въ водномъ растворѣ состоитъ изъ простыхъ молекулъ, въ бензольномъ же изъ двойныхъ. Интересный фактъ новыя измѣненія растворимости въ водѣ галоидовъ въ присутствіи галоидныхъ olej былъ выясненъ благодаря работамъ Ролова <sup>2)</sup> и А. А. Иковкина <sup>3)</sup>.

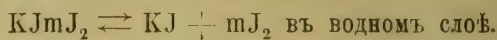
<sup>1)</sup> Zeit. phys. Ch. 8 110.

<sup>2)</sup> Zeit. Phys. Ch. 13. 341.

<sup>3)</sup> Zeit. Phys. Ch. 20. 19.



Зная, напримѣръ, коэффициентъ распредѣленія іода между водою и  $\text{CS}_2$  и опредѣливъ его измѣненіе отъ прибавленія  $\text{KJ}$ , можно вычислить степень диссоціаціи системы



Уельсу <sup>1)</sup>, Уилеру и Пенфильду удалось въ твердомъ видѣ выделить цѣлый рядъ трех- и пятигалогидныхъ солей самаго разнообразнаго состава.

Возможенъ, наконецъ, третій случай, когда распредѣляющееся вещество будетъ не одинаково относиться къ обоимъ растворителямъ, когда оно, обнаруживая значительное химическое сродство къ одному изъ растворителей, не будетъ проявлять склонности къ ассоціаціи съ молекулами другого. Такой именно случай и является предметомъ настоящей работы. Заданнымъ условіямъ повидимому должна была удовлетворять такая система:



На сродство  $\text{SnCl}_4$  къ водѣ указываетъ сильное сжатіе, наблюдаемое при раствореніи. Такъ трехводный гидратъ тонетъ въ жидкомъ хлорномъ оловѣ, удѣльный вѣсъ котораго равенъ 2,234.  $\text{SnCl}_4$  образуетъ цѣлый рядъ гидратовъ:  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Съ ксилоломъ же хлорное олово смѣшивается безъ замѣтнаго тепловаго эффекта и неизвѣстно для нихъ соответствующихъ молекулярныхъ соединений.

#### Методъ изслѣдованія.

Предварительные опыты показали, что, если при обыкновенной температурѣ взбалтывать ксилолъ съ 61% воднымъ растворомъ  $\text{SnCl}_4$ , то нельзя обнаружить замѣтнаго количества  $\text{SnCl}_4$  въ ксилольномъ слоѣ. Наоборотъ, при обработываніи водою раствора  $\text{SnCl}_4$  въ ксилолѣ легко удается извлечь  $\text{SnCl}_4$  нацѣло изъ ксилола, такъ что при вторичной обработкѣ водой не получается осадка съ  $\text{AgNO}_3$ .

Итакъ изслѣдованіе надлежало вести при сравнительно высокихъ температурахъ. Термостатомъ служила Викторъ-Мейеровская

<sup>1)</sup> Wells u. Penfield. Z. anorg. Ch. 1. 85.

Wells, Wheeler u. Penfield. Z. anorg. Ch. 1. 442.

Wells, Wheeler u. Penfield. Z. anorg. Ch. 2. 255.

Wells u. Penfield. Z. anorg. Ch. 4. 312.

фта съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Для кипѣнія или употребляемы слѣдующія вещества: при  $66^\circ$  метиловый спиртъ, при  $80^\circ$  бензолъ, при  $94^\circ$  и  $97,5^\circ$  смѣсь бензола съ толуоломъ, при  $0^\circ$  вода и при  $111^\circ$  толуоль.

Такъ какъ даже при концентраціи въ  $61\%$  хлорное олово не переходитъ въ ксилольный слой, то для изслѣдованія были взяты гидраты  $\text{SnCl}_4$  съ содержаніемъ отъ  $74,3\%$  до  $82,8\%$  хлорного олова. 50 куб. сан. ксилола и 60 гр. гидрата хлорного олова помещались въ большую пробирку, которая укрѣплялась въ муфтѣ, закрывалась пробкой съ проходящей черезъ нее мѣшалкой. Когда гидратъ расплавлялся, то мѣшалка приводилась въ быстрое вращательное движеніе дѣйствіемъ мотора. Наблюдалось обыкновенно почернѣніе внутренней поверхности пробки отъ дѣйствія паровъ  $\text{SnCl}_4$ . Препараты были получены отъ Кальбаума. Ксилолъ сколько часовъ кипятился надъ натріемъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и перегнанъ при  $139^\circ$ — $140^\circ$ .

Пятиводный гидратъ полученъ готовымъ.

Гидраты трех- и четырехводный приготовлены приливаніемъ опредѣленнаго количества воды къ хлорному олову при охлажденіи.  $\text{SnCl}_4$  перегонялось при  $112,8^\circ$ — $113,0^\circ$ . По окончаніи перемѣшиванія оба слоя быстро отстаивались вслѣдствіе значительной разницы въ удѣльномъ вѣсѣ. Для анализа пробы брались пипеткой тонкимъ концомъ, причемъ изъ пипетки съ нижнимъ воднымъ слоемъ не выливалась вся жидкость, чтобы ничтожное количество ксилольного слоя, которое въ нее могло попасть и должно было подняться въ верхнюю часть пипетки, не могло идти для анализа.

Анализъ на хлоръ производился титрованіемъ по способу Мора, причемъ растворъ предварительно усреднялся слабымъ растворомъ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Олово опредѣлялось по превращенію въ видѣ  $\text{SnO}_2$  послѣ осажденія азотноаммонійной солью сильнаго прокаливанія. Изъ ксилола же хлорное олово извлекалось водою взбалтываніемъ при обыкновенной температурѣ.

#### Результаты изслѣдованія.

Два обстоятельства могли вліять на ходъ явленія. Какъ извѣстно, свойства хлорного олова съ теченіемъ времени измѣняются, при этомъ идетъ образованіе  $\text{HCl}$ , что сопровождается увеличеніемъ электропроводности раствора. Чѣмъ больше концентрація хлорного

олова, тѣмъ труднѣе идетъ такое превращеніе. И по опытамъ Е. В. Бирона <sup>1)</sup> растворы, содержащіе 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>—60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> хлорнаго олова совершенно не измѣняются отъ времени. Въ нихъ наблюдается гидролизъ только начальный. На основаніи данныхъ того же автора, считая главнымъ продуктомъ разложенія HCl, можно приблизительно опредѣлить степень гидролиза для раствора въ 61<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Она оказывается равной 0,2%. Съ другой стороны Ковалевскій <sup>2)</sup> указываетъ, что гидролизъ зависитъ отъ температуры.

Разложеніе хлорнаго олова идетъ тѣмъ дальше, чѣмъ ниже температура. Такъ какъ изслѣдованіе велось при температурахъ значительно выше 18° и въ растворахъ болѣе концентрированныхъ, чѣмъ 61<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, то гидролизъ далеко не могъ достигать даже вышеприведенной величины. По опредѣленіямъ Ковалевскаго расплавленные гидраты даже совсѣмъ не проводятъ тока.

Кромѣ того есть въ литературѣ указанія, что SnCl<sub>4</sub> можетъ въ особыхъ, спеціальныхъ условіяхъ реагировать на ароматическіе углеводороды. Такъ Смитъ <sup>3)</sup> показалъ, что при пропусканіи паровъ углеводорода съ SnCl<sub>4</sub> или SbCl<sub>3</sub> черезъ накалившую трубку отъ углеводорода могутъ отщепляться атомы водорода. Изъ нафталина C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> полученъ такимъ образомъ динафтилъ C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. Поэтому ксилолъ, оставшійся отъ опытовъ, сдѣланныхъ при различныхъ условіяхъ, былъ обработанъ водою для извлеченія SnCl<sub>4</sub> и высушенъ CaCl<sub>2</sub>. Онъ весь перегнался при 139,5°—140,5°.

Проба Бейльштейна съ окисью мѣди не всегда давала слабое окрашиваніе пламени горѣлки.

Такимъ образомъ ни гидролизъ хлорнаго олова, ни какое-либо взаимодействіе SnCl<sub>4</sub> съ ксилоломъ въ условіяхъ опыта не могли имѣть мѣста въ сколько-нибудь значительной степени.

Что хлорное олово, какъ таковое, дѣйствительно переходитъ въ ксилольный слой, подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что отношеніе вѣсовыхъ процентовъ хлора къ вѣсовымъ процентамъ олова равно (въ предѣлахъ точности) отношенію вѣса 4 атомовъ хлора къ вѣсу одного атома олова, согласно формулѣ SnCl<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Изслѣдованіе хлоростан. типовъ M<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> и M<sup>II</sup>SnCl<sub>6</sub>, дисс.

<sup>2)</sup> Zeit. anorg. Ch. 23. 1.

<sup>3)</sup> Smith. Berl. Ber. 9. 467.



Во всѣхъ нижеслѣдующихъ таблицахъ приняты такія обозначенія  
 $t$  — температура опыта,  
 $h$  — продолжительность опыта въ часахъ,  
 $n$  — вѣсовые проценты хлора въ водномъ слоѣ,  
 $m$  — вѣсовые проценты хлора въ ксиольномъ слоѣ,  
 $K_1$  — коэффициентъ распределенія,  
 $K$  — среднее двухъ наблюдений,  
 $\frac{\Delta K}{\Delta t}$  — температурный коэффициентъ, вычисленный по формулѣ  $\frac{(K_t - K_0)100}{K_m \cdot t}$ , гдѣ  $K_m = \frac{1}{2} (K_t + K_0)$ .

Таблица 1.

% Cl.	% Sn.	%Cl/%Sn.	$\frac{\text{Cl}_4}{\text{Sn}}$
10,03	8,18	1,226	1,192
8,67	7,18	1,207	1,192

Таблица 2.

Система ксиоль  $\longleftrightarrow \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

$t$	$h$	$n$	$m$	$K_1$	$K$	$\frac{\Delta K}{\Delta t}$
66	4	40,30	0,08	50,38	504,4	3,51
	5	40,40	0,08	50,50		
80	3	—	40,29	0,34	228,5	
	4	39,95	40,19	0,32		
97,5	4	40,29	0,34	118,4	122,1	
	5	40,19	0,32	125,6		
111	3	—	0,66	61,0	59,3	
	4	40,27	0,70	57,5		

Таблица 3.  
Система ксилоль— $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$t$	$h$	$n$	$m$	$K_1$	$K$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$
65	3	41,88	0,92	35,5	45,3	12,9
	4	41,93	0,93	45,1		
80	3	41,84	1,56	26,8	27,0	
	4	41,99	1,55	27,1		
100	3	41,90	2,49	16,8	16,7	
	4	41,79	2,54	16,5		
111	3	41,77	3,25	12,9	12,9	
	4	41,59	3,22	12,9		

Гидратъ  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  далъ при анализѣ 42,37% хлора.

По теоріи — 42,60%.

Результаты наблюденій представлены графически на чертежѣ, причемъ на оси абсциссъ отложены температуры опыта, а на оси ординатъ соотвѣтствующіе коэффициенты распредѣленія.

При сравненіи кривыхъ обращаетъ на себя вниманіе измѣненіе величины коэффициента распредѣленія въ зависимости съ одной стороны отъ относительной массы воды, съ другой стороны отъ температуры. Вліяніе послѣдняго фактора далеко не одинаково для различныхъ концентрацій хлорнаго олова.

Тогда какъ коэффициентъ распредѣленія системы ксилоль  $\longleftrightarrow \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  уменьшается почти въ 10 разъ при измѣненіи температуры отъ  $66^\circ$ — $111^\circ$ , при трехводномъ гидратѣ въ предѣлахъ точности опыта коэффициентъ можно считать постояннымъ.

Таблица 4.

Система ксиолъ  $\longleftrightarrow \text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

$t$	$h$	$n$	$m$	$K_1$	$K$
80	3	43,34	10,03	4,3	4,4
	4	43,07	9,87	4,4	
94	3	42,57	9,40	4,5	4,6
	4	42,52	9,25	4,6	
100	3	42,72	10,80	4,0	4,1
	4	42,57	10,32	4,1	
111	3	42,38	10,08	4,2	4,2
	4	42,24	9,98	4,2	

Гидратъ  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  далъ при анализѣ 45,12% хлора.

Теорія требуетъ 45,04%.

Гантцшъ <sup>1)</sup> и Зебалдтъ уже наблюдали такое вліяніе температуры на распределение на цѣломъ рядѣ веществъ, что видно изъ слѣдующей таблицы: 5 (стр. 1251).

Такимъ образомъ по характеру температурныхъ коэффициентовъ мы можемъ эти вещества раздѣлить на двѣ группы:

1) съ отрицательнымъ температурнымъ коэффициентомъ—аминь,  $\text{Zn}$ ,  $\text{J}$  и  $\text{CO}_2$ .

2) съ положительнымъ коэффициентомъ  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  и  $\text{Cr}(\text{CNS})_3$ .

По опредѣленіямъ Гантцша пиперидинъ въ растворѣ имѣетъ простыя молекулы. Поэтому онъ считаетъ самымъ простымъ объясненіемъ принятіе существованія гидратовъ въ водномъ растворѣ,

<sup>1)</sup> Zeit. phys. Ch. 30. 258. Hantzsch u. Vagt. 38. 705.



которые не растворяются въ другихъ растворителяхъ, съ повыше-  
ніемъ температуры распадаются.  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  и  $\text{Cr}(\text{CNS})_3$  обнаружи-  
ваютъ большую склонность къ образованію эфировъ, чѣмъ къ  
ассоціаціи съ молекулами воды. При температурѣ, когда  $\frac{\Delta K}{\Delta t}$

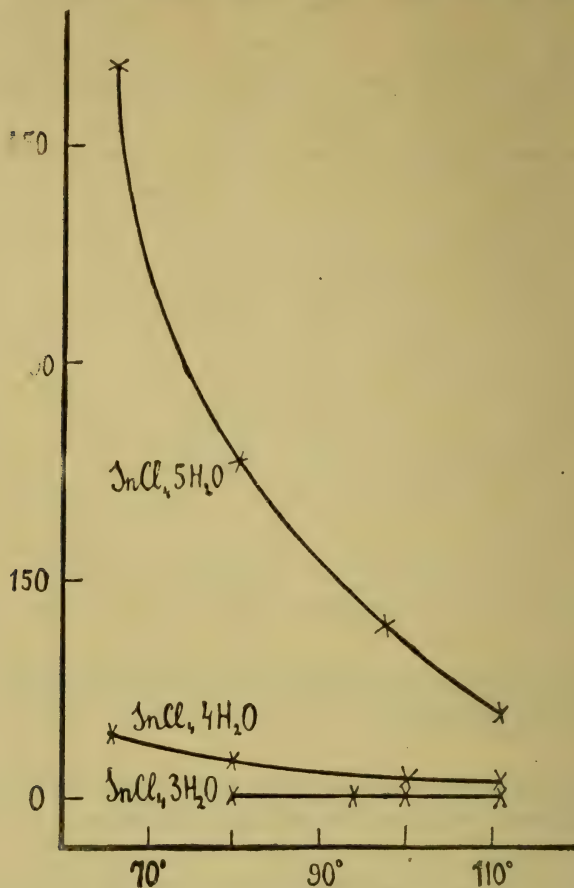


Рис. 1.

постоянно, гидраты и эфиры болѣе не существуютъ. Для ве-  
ществъ съ значительнымъ температурнымъ коэффициентомъ Гантцшъ  
и Вагтъ наблюдали сильное вліяніе концентраціи раствора на ко-  
эффициентъ распредѣленія.

Что же касается хлорнаго олова, то оно согласно даннымъ проф.  
В. А. Кистяковского <sup>1)</sup> не обнаруживаетъ склонности къ образова-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 34. 70.

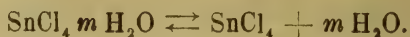
вію двойныхъ молекулъ. Такъ, опредѣленія молекулярнаго вѣса  $\text{SnCl}_4$  по капиллярному коэффициенту даютъ нормальную величину. Если бы въ условіяхъ настоящаго изслѣдованія полимеризація частицъ имѣла мѣсто въ одномъ изъ растворителей, водѣ или ксилолѣ, то она высшей степени должна была бы достигать при наи-

Таблица 5.

Растворен. вещества.	Растворитель.	$t$	$K$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$
Триметиламинъ . . .	Вода—толуолъ . . .	0° 100	7,24 0,42	—1,78
Триэтиламинъ . . . .	Вода—толуолъ . . .	0° 100°	0,395 0,057	—1,49
Пиридинъ . . . . .	Вода—толуолъ . . .	0° 90°	0,840 0,300	—0,95
Коллидинъ . . . . .	Вода—воздухъ . . .	0° 10°	0,0603 0,0218	—1,04
$\text{NH}_3$ . . . . .	Толуолъ—воздухъ . .	0° 0°	9,23 6,20	—1,31
$\text{Br}$ . . . . .	Вода—воздухъ . . .	0° 60°	63,15 6,05	—2,75
$\text{J}$ . . . . .	Глицеринъ— $\text{CHCl}_3$ . .	0° 50°	0,675 0,330	—1,37
$\text{CO}_2$ . . . . .	Вода—воздухъ . . .	0° 90°	1,972 0,38	—1,50
$\text{Fe} (\text{CNS})_3$ . . . . .	Вода—эфиръ . . .	0° 35°	0,532 4,32	+4,46
$\text{JCr} (\text{CNS})_3$ . . . . .	Вода—эфиръ . . .	0° 30°	0,768 1,720	+2,55

большей концентраціи раствора и сильнѣе всего вліять на ходъ соотвѣтствующей кривой. Результаты находятся въ противорѣчіи съ этимъ предположеніемъ. Чтобы объяснить всю совокупность наблюдаемыхъ явленій, нужно допустить, что  $\text{SnCl}_4$  способно образо-

вывать съ водою въ растворѣ гидраты, легко диссоціирующіе на составныя части:



Распредѣляется только  $\text{SnCl}_4$  свободное, гидраты же не растворяются въ ксилолѣ. Чѣмъ выше температура и менѣе относительная масса воды, тѣмъ далѣе идетъ диссоціація; возрастаетъ количество свободного  $\text{SnCl}_4$ , измѣняется вслѣдствіе этого и коэффициентъ распредѣленія.

При 80° К равно для $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	228,5
$\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27,0
$\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,4

Вліяніе температуры выражается разлочно. При 66° въ системѣ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow$  ксилолъ масса воды оказывается достаточной, чтобы удержать почти все  $\text{SnCl}_4$  въ водномъ слое. Но съ увеличеніемъ температуры гидраты начинаютъ сильно диссоціировать и величина  $K$  быстро падаетъ. Ходъ слѣдующей кривой указываетъ, что при относительной массѣ воды  $4\text{H}_2\text{O}$  на  $1\text{SnCl}_4$  гидраты уже при 66° въ значительной мѣрѣ разложены и такое разложеніе съ температурой стремится къ нѣкобому предѣлу. Постоянство коэффициента распредѣленія для системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow$  ксилолъ можно объяснить тѣмъ, что въ водномъ слое уже нѣтъ болѣе гидратовъ, они вполне диссоціированы. Такое предположеніе подтверждается данными Мейергоффера <sup>1)</sup>. Оказывается, что гидратъ  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при температурѣ плавленія 83° разлагается и образуетъ два слоя: верхній — растворъ  $\text{SnCl}_4$  въ водѣ и нижній — растворъ воды въ хлорномъ оловѣ. При повышеніи температуры оба слоя смѣшиваются.

Исслѣдованіе произведено по предложенію и подъ руководствомъ Е. В. Бирона, которому авторъ считаетъ своимъ долгомъ выразить искреннюю признательность.

17 октября 1906 г.

<sup>1)</sup> Ch. Centr.-Bl. 9818. 2. 452.



Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

### 360. Анодное рствореніе мѣди и ртути

И. Жукова.

Настоящая работа имѣла задачей изученіе аноднаго растворенія металловъ, способныхъ переходить въ растворъ съ различной валентностью. Къ такимъ металламъ принадлежать, между прочимъ, мѣдь и ртуть.

Разъ металлъ способенъ переходить въ растворъ въ видѣ іоновъ различной валентности, являлся вопросъ, въ растворахъ какихъ электролитовъ будетъ образовываться при прохожденіи тока тотъ или иной іонъ, или, если они образуются одновременно, то въ какомъ отношеніи.

Изъ опытовъ выяснилось слѣдующее.

Самымъ существеннымъ для хода электролиза является обстоятельство, образуетъ ли данный электролитъ съ однимъ изъ продуктовъ растворенія анода комплексъ, или нѣтъ. Въ томъ случаѣ, когда такой комплексъ образуется, анодъ идетъ въ растворъ по преимуществу въ видѣ іоновъ той валентности, которые вступаютъ въ комплексъ съ электролитами. Это видно изъ результатовъ электролиза мѣди въ растворахъ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и изъ электролиза ртути въ растворахъ  $\text{KJ}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KSCN}$ .

Какъ извѣстно закисныя соединенія мѣди легко даютъ комплексъ; у ртути же, наоборотъ, окисныя. Согласно этому, мѣдь въ растворахъ  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  идетъ въ растворъ въ видѣ закиси, ртуть же въ растворахъ  $\text{KJ}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KSCN}$  образуетъ по преимуществу іоны окиси.

Въ этихъ опытахъ обнаружилось сильное вліяніе на результаты электролиза плотности тока, а также перемѣшиванія раствора.

При малыхъ плотностяхъ тока и при энергичномъ перемѣшиваніи мѣдь идетъ въ растворъ по преимуществу въ видѣ іоновъ закиси, при большихъ же плотностяхъ и безъ перемѣшиванія образуется очень значительное количество іоновъ окиси. При этомъ вліяніе перемѣшиванія очень значительно, такъ что при одной

и той-же плотности тока безъ перемѣшиванія образуется значительно больше іоновъ окиси, чѣмъ при перемѣшиваніи. Въ случаѣ ртути, наоборотъ, малая плотность тока и перемѣшиваніе способствуютъ образованію іоновъ окиси.

Это видно изъ помѣщенной ниже таблицы, въ которой приводятся результаты опытовъ съ электролизами мѣди въ растворѣ NaCl.

Электролитъ 1 норм. растворъ NaCl.

Сила тока въ амперахъ	Поверх. анода въ кв. сант.	Поверх. катода въ кв. сант.	$\frac{Ag}{Cu}$	
0,035	3,5	4	1,69	вращ. анодъ.
0,035	3,5	4	1,8	медлен. вращ. анодъ.
0,035	2,5	56	1,69	вращ. анодъ.
0,035	56	2,5	1,73	вращ. кат.
0,035	1,4	2,2	2,1	вращ. анодъ.
0,07	1,4	2,2	2,3	вр. ш. кат.
0,035	2,2	1,4	2,8	} безъ перемѣш.
0,004	27	27	1,7	
0,05	27	27	1,69	съ перемѣш.

Результаты выражены въ видѣ частнаго отъ дѣленія выдѣлившагося въ вольтметрѣ серебра на потерю вѣса анода. Въ томъ случаѣ, когда мѣдь идетъ въ растворъ въ видѣ закиси, это отношеніе должно быть равно 1,69.

Опыты велись такъ, что могъ вращаться одинъ изъ электродовъ и тѣмъ перемѣшивать растворъ или перемѣшиваніе велось при помощи мѣшалки.

Сравненіе съ серебряными вольтметрами велось путемъ взвѣшиванія анода, т. к. на катодѣ мѣдь не отлагается, вслѣдствіе выдѣленія щелочныхъ металловъ, но выпадаетъ въ видѣ водной закиси или смѣси окиси съ закисью.

Для контроля, въ двухъ случаяхъ выпавшая закись мѣди была отфильтрована, растворена и осаждена электролитически, причемъ получилось удовлетворительное совпаденіе съ потерей вѣса анода.

Потеря вѣса анода	Осаждено:
0,0482 гр.	0,0479 гр.
0,0837 .	0,0831 .

Вѣроятно все, что въ этихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ извѣстнымъ равновѣсіемъ, которое существуетъ между образующимися іонами и металломъ электрода. Ближайшее изученіе этого явленія въ настоящее время продолжается.

При электролизѣ мѣди въ растворахъ электролитовъ, не образующихъ комплексовъ съ продуктами растворенія мѣди, подобныхъ явленій не наблюдается.

Изъ электролизовъ мѣди въ растворахъ  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  видно, что образуются только іоны окиси и ни измѣненіе плотности тока, ни переищиваніе не оказываютъ вліянія на ходъ электролиза.

Вѣрно все, какъ на это указываютъ и изслѣдованія Форстера и Абея надъ мѣднымъ вольтметромъ, здѣсь также образуются и іоны закиси, но въ столь ничтожномъ количествѣ, что доказать ихъ присутствіе этимъ способомъ не представляется возможнымъ.

Для ртути при электролизѣ въ растворахъ  $\text{KJ}$  и  $\text{KSCN}$  наблюдаются тѣже явленія, что и для мѣди въ растворахъ  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ , но только измѣненіе плотности тока и интенсивности переищиванія вліяетъ въ обратномъ направленіи. При малыхъ плотностяхъ тока образуются іоны окиси, а при большихъ іоны окиси и закиси.

Затѣмъ были произведены опыты съ электролизомъ ртути въ растворѣ электролита, не дающаго комплекса, какимъ служилъ растворъ  $\text{KNO}_3$  съ небольшою прибавкою азотной кислоты.

Однако, вслѣдствіе выпаденія основныхъ солей на анодѣ, они не удались.

На слѣдующей серіи опытовъ съ ртутью удалось показать, что въ томъ случаѣ, когда не образуется комплексовъ, образуются оба рода іоновъ и при томъ въ опредѣленномъ отношеніи, обусловливаемомъ равновѣсіемъ между іонами въ растворѣ, которое устанавливается подъ вліяніемъ металла электрода.

Изъ опытовъ Огга <sup>1)</sup> и Абея <sup>2)</sup> видно, что отношеніе іоновъ закиси къ іонамъ окиси въ растворахъ солей ртути, находящихся въ равновѣсіи съ металлической ртутью, равно 120.

Произведенные опыты дѣйствительно указываютъ на то, что при электролизѣ азотнокислой ртути между ртутными электродами ртуть растворяется на анодѣ и выдѣляется на катодѣ съ соотношеніемъ іоновъ, найденномъ вышеуказанными изслѣдователями. <sup>120</sup>/<sub>121</sub>

<sup>1)</sup> Zeit. physik. Ch. 27, 285 (1898).

<sup>2)</sup> Zeit. anorg. Ch. 26, 377 (1901).



всего количества идетъ въ растворъ и выдѣляется на катодѣ въ видѣ іоновъ закиси и  $^{1121}$  въ видѣ іоновъ окиси. Такъ что, сравнивая съ количествомъ серебра, выдѣливаемаго въ вольтаметрѣ, видно, что растворяется и выдѣляется только  $^{120.5}_{121}$  или 99,6% количества, которое соответствовало бы образованію только іоновъ закиси.

Сосудъ для электролиза былъ построенъ по принципу электролитического счетчика Райта <sup>1)</sup> (см. рис. 1).

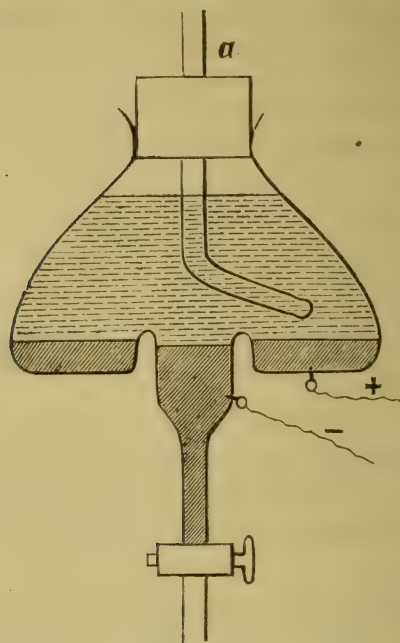


Рис. 1.

Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Сперва помѣщалось отвѣшенное количество ртути въ анодное пространство. Затѣмъ, черезъ оттянутую воронку, въ трубку вливалась ртуть, служащая катодомъ. Послѣ окончанія электролиза открывался кранъ и въ стаканчикъ спускалась ртуть, служившая катодомъ. Въ другой стаканчикъ выливалась ртуть, бывшая анодомъ. Затѣмъ ртуть промывалась, сушилась фильтровальной бумагой и наконецъ для окончательной просушки переливалась по подѣ угломъ поставленной трубкѣ, въ которой былъ помѣщенъ желобокъ изъ шведской фильтровальной бумаги, въ стаканчикъ для взвѣшиванія <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Electroch. 2, 73, 93, 183 (1895).

<sup>2)</sup> Zeit. f. Elektroch. 11, 141 (1905).

$\alpha$ —мѣшалка, примѣнявшаяся при болѣе сильныхъ токахъ. Электролитомъ служилъ растворъ азотнокислой закиси ртути, которая взбалтывалась съ небольшимъ количествомъ азотнокислой окиси ртути и съ металлической ртутью до равновѣсія.

Для опытовъ были взяты растворы  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  въ 0,1 норм.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  въ 0,2 норм.  $\text{HNO}_3$ , къ которымъ было прибавлено небольшое количество  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  съ такимъ расчетомъ, чтобы послѣ взбалтыванія съ ртутью до равновѣсія они образовали 0,1 норм.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и 0,2 норм.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  растворы.

Электролизъ далъ слѣдующіе результаты.

Сила тока.	Найдено.	Вычислено.	%
0,1 норм. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ въ 0,1 норм. $\text{HNO}_3$			
0,01	0,6462	0,6494	99,5
0,01	0,5463	0,5501	99,3
0,002	2,0149	2,0235	99,58
0,00025	0,9890	0,9944	99,45
0,0005	2,1376	2,1440	99,7
0,0001	1,2724	1,2774	99,62
0,2 норм. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ въ 0,2 норм. $\text{HNO}_3$			
0,03	1,0759	1,0822	99,42
0,01	1,1609	1,1658	99,58
0,005	2,5103	2,5215	99,56
0,0002	1,7888	1,8006	99,35

Въ первомъ столбцѣ приводится сила тока въ амперахъ. Во второмъ—среднія величины изъ потери вѣса анода и прибыли вѣса катода. Третій столбецъ вычисленъ на основаніи вѣса выдѣливаемаго въ вольтметрѣ серебра и указываетъ на то, какова была бы убыль вѣса анода или прибыль катода въ томъ случаѣ, если бы ртуть шла въ растворъ или выдѣлялась только въ видѣ іоновъ закиси и, наконецъ, четвертый даетъ процентное отношеніе найденныхъ величинъ къ вычисленнымъ.

Какъ видно полученные результаты довольно близки къ вычисленной величинѣ 99,6%.

Дальнѣйшее изслѣдованіе продолжается.

Въ заключеніе считаю долгомъ выразить мою благодарность проф. Абеггу, въ лабораторіи котораго была начата эта работа, за его совѣты и указанія.

## Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

## 364. О поверхностномъ натяженіи въ критической области растворовъ.

Г. Н. Антонова.

Критическая область растворовъ бываетъ доступна наблюденію лишь въ немногихъ случаяхъ, когда она лежитъ при температурахъ, близкихъ къ комнатной. Лишь когда стали извѣстны системы, удовлетворяющія этому условію, стали возможны изслѣдованія въ этой области.

Слѣдуетъ упомянуть объ изслѣдованіи упругости пара въ критической области Д. П. Коновалова <sup>1)</sup>, показавшаго, что для значительной части растворовъ упругость пара въ критической области не зависитъ отъ концентраціи, т. е. работа измѣненія концентраціи близка къ нулю.

Настоящая работа имѣетъ цѣлью показать, что между измѣненіями упругости пара и поверхностныхъ натяженій есть извѣстная аналогія: поверхностныя натяженія въ критической области также не зависятъ отъ концентраціи, и стало быть можно ожидать, что при раздѣленіи на два слоя оба они будутъ имѣть равныя поверхностныя натяженія до тѣхъ поръ, пока концентрація ихъ находится въ предѣлахъ критической области. Непосредственное разрѣшеніе этого вопроса сопряжено съ большими, чисто экспериментальными затрудненіями.

По данному вопросу имѣются данныя въ работѣ Ватмофа (Whatmough) <sup>2)</sup>, произведенной въ лабораторіи Оствальда; между прочимъ онъ работалъ съ изомасляной кислотой и водой, и нашелъ, что при раздѣленіи на два слоя получаются два раствора, имѣющіе довольно близкія поверхностныя натяженія, не смотря на то, что они по составу отличаются другъ отъ друга значительно. Авторъ полагаетъ, что при болѣе точной постановкѣ опыта эти различія могутъ сдѣлаться еще меньше.

Я пробовалъ настаивать два слоя изомасляной кислоты и воды

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 34. 738.

<sup>2)</sup> Zeit. phys. Chem. 39. 181.



при постоянной температурѣ, и раздѣляя ихъ, производить опредѣленіе капиллярнаго поднятія; но мои опыты давали еще худшіе результаты; дѣло въ томъ, что растворы изомасляной кислоты и воды весьма трудно получить въ состояніи, отвѣчающемъ равновѣсію, такъ какъ оба слоя мало отличаются другъ отъ друга по удѣльному вѣсу, и потому очень долго висятъ одинъ въ другомъ; поэтому я для разрѣшенія вопроса поступилъ иначе, о чемъ рѣчь впереди, а для непосредственныхъ опытовъ остановился на растворахъ анилина и амилена, парѣ, представляющей для данной цѣли многія удобства: два слоя значительно отличаются другъ отъ друга по удѣльному вѣсу, поэтому они быстро отстаиваются и кромѣ того при повышеніи температуры растворимость обоихъ слоевъ увеличивается, такъ что сравнительно легко держать оба слоя прозрачными, и критическая точка лежитъ немного выше  $14^{\circ}$ . Но неудобство этой пары заключается въ томъ, что для растворовъ, богатыхъ анилиномъ, получаются непостоянные числа поверхностныхъ натяженій, что, вѣроятно, стоитъ въ связи съ явленіями смачиванія.

И, наоборотъ, изомасляная кислота и вода, представляя, какъ упомянуто, затрудненія при изслѣдованіи двухъ слоевъ, является прекраснымъ объектомъ для работы въ однородной средѣ — получаются поразительно точныя и постоянныя числа.

Въ виду сказаннаго я поступалъ слѣдующимъ образомъ: опредѣлялъ кривую поверхностныхъ натяженій по концентраціи при различныхъ температурахъ: сначала выше критической, а затѣмъ ниже ея; при температурахъ ниже критической кривая является не сплошною; въ нее врѣзывается область неоднородности, границы которой составляетъ кривая растворимости (рис. 2 и 3); стало быть, опредѣляя поверхностныя натяженія растворовъ, прилежающихъ къ кривой растворимости, мы будемъ знать поверхностныя натяженія двухъ слоевъ, находящихся при данной температурѣ въ равновѣсіи; при чемъ наклонъ кривой поверхностныхъ натяженій вблизи кривой растворимости  $\left(\frac{dx}{dU}\right)$  даетъ намъ возможность судить о томъ, въ какой мѣрѣ измѣненіе концентраціи раствора вліяетъ на точность при опредѣленіи поверхностныхъ натяженій.

Переходя къ изложенію экспериментальной части работы, скажу нѣсколько словъ о методѣ изслѣдованія; поверхностныя натяженія я опредѣлялъ измѣряя капиллярное поднятіе по способу Рамзая,

упрощенному В. А. Кистяковским<sup>1)</sup>; въ моихъ рукахъ методъ этотъ давалъ числа въ большинствѣ случаевъ вполне согласныя съ числами, даваемыми въ таблицахъ; если въ нѣкоторыхъ случаяхъ они и отличались отъ данныхъ другихъ авторовъ, то при повтореніи опытовъ съ различными капиллярами я всегда получалъ весьма согласныя числа. Поэтому, если тѣ числа, которыя мною будутъ приведены, и отличаются отъ истинныхъ, то во всякомъ случаѣ они всѣ получены въ однородныхъ условіяхъ и для характеристики явленія на мой взглядъ вполне пригодны.

Опредѣленія я производилъ, не выкачивая воздуха, такъ какъ въ виду различной летучести составныхъ частей раствора онъ мѣнялъ бы свой составъ; кромѣ того, въ виду того, что въ капиллярѣ иная упругость пара, чѣмъ на широкой поверхности, измѣненіе происходило бы въ трубкѣ иное, чѣмъ внѣ ея.

Для раствора каждой концентраціи опредѣлялась высота поднятія въ капиллярной трубкѣ, при данныхъ температурѣ и удѣльномъ вѣсѣ, расчетъ производился по формулѣ:  $\alpha = \frac{1}{2} r h d g$ , гдѣ  $r$  = радіусъ,  $h$  = высота поднятія,  $d$  = удѣльный вѣсъ,  $g$  = ускореніе силы тяжести;  $\frac{1}{2} r g$ , какъ величина, постоянная для серіи опытовъ съ однимъ и тѣмъ же радіусомъ, рассчитывалась для цѣлой серіи. Капилляръ калибровался ртутью и бензоломъ, по даннымъ Рамзая, какъ это рекомендуется въ статьѣ Кистяковского (1. с.).

Напр. капилляръ № 1 по ртути . . . . .	0,0207 см.
по бензолу . . . . .	0,02065 см.

Капилляръ предварительно грубо вывѣрялся такимъ образомъ, что онъ попеременно вставлялся то однимъ концомъ, то другимъ въ жидкость и ежели въ обоихъ случаяхъ поднятіе было одинаково, то такой капилляръ калибровался бензоломъ, въ противномъ случаѣ выбрасывался.

Перехожу къ описанію опытовъ съ анилиномъ и амиленомъ. Амиленъ у меня былъ отъ Кальбаума, я его промывалъ водой, сушилъ натріемъ и перегонялъ; бралась фракція 36,5°—37,5°.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 34, 80.

Его поверхностное натяжение при  $19,3^{\circ}$  опредѣлялось слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{1}{2}rg = 10,279$$

$$h = 2,53 \quad \alpha = 10,279 \times 2,53 \times 0,6578 = 17,11 \frac{\text{лин.}}{\text{сант.}}$$

$$d \frac{19,3}{4} = 0,6578$$

При прибавленіи анилина, поверхностное натяжение сначала немного увеличивается, а при дальнѣйшемъ прибавленіи анилина перестаетъ вовсе мѣняться и достигнувъ процентовъ 70, начинаетъ быстро возрастать, приближаясь къ попер. натяженію чистаго анилина около  $40 \frac{\text{лин.}}{\text{сант.}}$  при  $19,3^{\circ}$ .

ТАБЛИЦА 1.

 Анилинь и амиленъ при  $19,3^{\circ}$ 

% анилина.	$h$ ( $r=0,2065$ )	$d \frac{19,3}{4}$	$\alpha \frac{\text{лин.}}{\text{сант.}}$
0% (амиленъ).	2,53	0,6578	17,11
20,76% „	2,49	0,7162	18,33
40,61% „	2,31	0,7756	18,42
56,96% „	2,22	0,8137	18,52
64,52% „	2,06	0,8638	18,29
75,79% „	2,11	0,9137	19,82
86,44% „	2,48	0,9616	24,51
100% (анилинь).	4,11—3,87	1,022	43,17—40,65

Числа эти показываютъ, что для концентраціи отъ 20—64 и быть можетъ болѣе высоты поднятія въ капиллярной трубкѣ обратно пропорціональны удѣльнымъ вѣсамъ.

При раздѣленіи на два слоя анилинь и амиленъ даютъ два раствора, которые при незначительномъ удаленіи отъ критической точки значительно отличаются другъ отъ друга по составу; такъ при  $13^{\circ}$  мы имѣемъ два слоя, изъ которыхъ верхній содержитъ около 30% анилина, а нижній около 73%. Первый растворъ отвѣчаетъ по составу горизонтальной части кривой, второй же нахо-



дится въ части, уже круто залегающей кверху; поэтому равенство поверх. натяжений возможно лишь для растворовъ менѣе удаленныхъ отъ критической точки. Опреждленія произведены отъ  $0^\circ$  до  $13^\circ$ .

Таблица 2.

$t^\circ$	Верхній слой.		Нижній слой.	
	$\alpha$ $\frac{\text{дин.}}{\text{сент.}}$	d	$\alpha$ $\frac{\text{дин.}}{\text{сент.}}$	d
$5^\circ$	18,81	0,7140 (12%)	22,43	0,9576 (81%)
$0^\circ$	18,64	0,7196 (17%)	21,11	0,9404 (79%)
$11^\circ$	18,87—19,03	0,7319 (23%)	19,5	0,9129 (74%)
$13^\circ$	18,82	0,7390 (33%)	19,20	0,9023 (73%)

На ординатахъ (см. рис. 1) отложены поверхностныя натяженія, на абсциссахъ температуры.

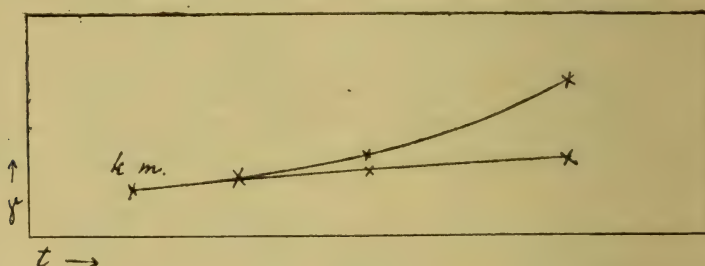


Рис. 1.

Перехожу къ описанію опытовъ съ изомасляной кислотой и водой. ) Изомасляная кислота была мнѣ предоставлена В. И. Смирно-

<sup>1)</sup> Числа поверхностныхъ натяжений растворовъ изомасляной кислоты и воды имѣются также въ работѣ Карла Друкера (Zeit. phys. Chem. 52. 649) но въ нихъ недостаетъ самого существеннаго: нѣтъ ни одной точки, отвѣчающей горизонтальной части кривой. Его данныя выражены въ «моляхъ  $n$  на 100  $kg$  раствора», но это явная опечатка; его данныя надо отнести на 1 килограммъ раствора. Для насъ важны лишь числа  $n = 2,152$  и  $n = 7,941$ , отвѣчающія 18,9 и 69,9 процентамъ изомасляной кислоты; промежуточныхъ данныхъ не имѣется, а между тѣмъ эти два числа лежатъ за предѣлами горизонтальной части кривой.

вымъ, опредѣлившимъ для данной фракціи критическую точку и данныя растворимости; привожу его числа:

416,°/о кислоты	22,°75 темп. появленія мутн
39,06	23,°10
34,83	23,°55
32,17	23,°75
30,49	23,°85
26,64	23,°45
23,55	22,°27

Стало быть 23°,85 является ея критической точкой. Мною проведены двѣ серіи опытовъ, при 26°,2 и при 22°. Для изомасляной кислоты и воды характерно то, что, также какъ и для предыдущей пары, поверхностныя натяженія большаѣй части растворовъ близки по порядку величины къ таковому для жидкости съ меньшимъ поверхностнымъ натяженіемъ; для чистой изомасляной кислоты при 26,2° поверхностное натяженіе = 23,95  $\frac{\text{дин.}}{\text{сант.}}$ ; а воды—около 72  $\frac{\text{дин.}}{\text{сант.}}$ ; начиная отъ 20 до 65°/о и болѣе мы наблюдаемъ поразительное постоянство чиселъ, въ ничтожныхъ предѣлахъ колеблящихся, около 26  $\frac{\text{дин.}}{\text{сант.}}$ ; при разбавленіи водою болѣе 65% начинается сразу замѣтный подъемъ кривой до чистой воды. См. табл. 3.

Т а б л и ц а 3.

$$t=26,2^{\circ}.$$

°/о	$\alpha$	$n$ ( $r=0,0199$ )	$d$
вода	70—71		0,9982
16,01°/о кнсл.	26,57	2,72	1,0010
22,31	26,03	2,66	0,9990
32,19	25,98	2,67	0,9970
48,73	25,93	2,69	0,9876
65,51	25,99	2,71	0,9827
изомасл. кнсл.	23,95	2,60	0,9439

ТАБЛИЦА 4.

 $t=22^{\circ}$ .

%	$\alpha$	$h$ ( $r=0,0199$ )	$d$
16,01	26,71	2,73	1,0027
20,07	26,02	2,66	1,0021
22,31	26,06	2,67	1,0018
48,73	26,02	2,18	0,9937
65,51	26,97	2,70	0,9855

На рис. 2 и 3 отложены по абсциссамъ концентраціи, а по ординатамъ поверхностныя натяженія.

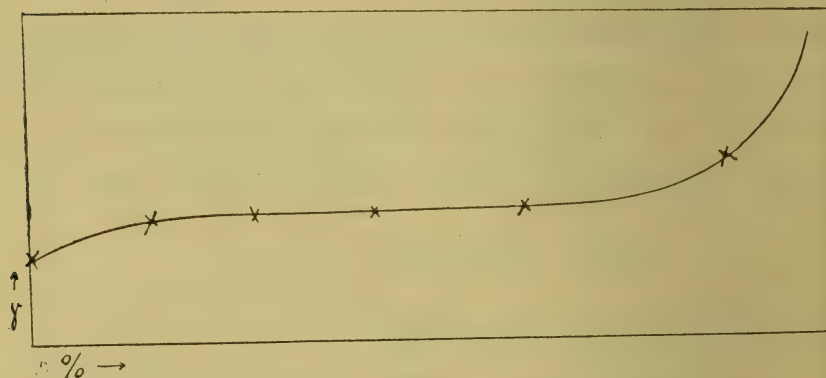


Рис. 2

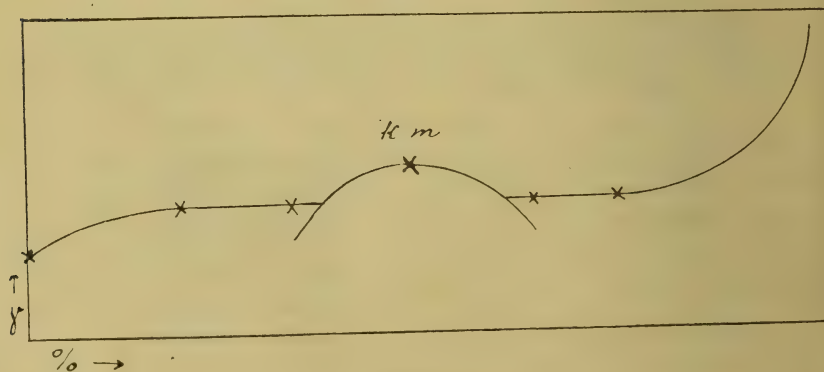


Рис. 3.



Послѣдняя таблица, дающая числа для  $22^\circ$ , особенно важна, такъ какъ показываетъ, что растворы различной концентраціи, прилежающіе къ кривой растворимости, имѣютъ одинаковыя величины повернатяженій; стало быть поверхностныя натяженія для двухъ слоевъ будутъ равны до тѣхъ поръ, пока концентраціи ихъ являются критическими, т. е. отвѣчающими горизонтальной части кривой.

Числа, полученныя мною при непосредственномъ опредѣленіи поверхностныхъ натяженій для двухъ слоевъ, не отличаются постоянствомъ, такъ напр. при  $0^\circ$  для нижняго слоя  $\alpha = 27,72-26,53$ , а для верхняго слоя  $\alpha = 26,64$ . Числа Ватмофа значительно отличаются отъ найденныхъ мною по абсолютной величинѣ, вслѣдствіе того, что онъ примѣняетъ иной методъ, но для двухъ слоевъ онъ даетъ болѣе близкія величины; я приведу нѣкоторые изъ его чиселъ, пересчитавъ ихъ на  $\frac{\text{дин.}}{\text{сант.}}$ .

Для критической точки, которая для его препарата  $= 25,6$ , онъ даетъ 28,42.

изомасляный слой		водный слой	
$6^\circ$	29,685	29,96	$6^\circ,5$
$11^\circ$	29,27	29,48	$11^\circ$
$15^\circ$	29,01	29,14	$15^\circ,3$
$20^\circ$	28,75	28,81	$19,8$

Въ виду того, что у меня для однородныхъ растворовъ получались очень точныя числа, а при изслѣдованіи двухъ слоевъ колеблящіяся числа, то нужно думать, что и у Ватмофа различія въ поверхностныхъ натяженіяхъ для двухъ слоевъ зависятъ отъ не точности опыта.

Вышеприведенныя данныя не стоятъ въ согласіи со взглядами, которые высказываетъ, между прочимъ, Оствальдъ въ своемъ учебникѣ<sup>1)</sup>. Онъ говоритъ, что поверхностныя натяженія двухъ слоевъ по мѣрѣ приближенія къ критической точкѣ дѣлаются все ближе и ближе благодаря сближенію составовъ; между тѣмъ приведенныя данныя показываютъ, что, не смотря на громадную разницу въ удѣльных вѣсахъ и въ составѣ, поверхностныя натяженія оказываются равны между собою, значительно ниже критической точки.

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Ch. т. 2. 824.

Итакъ выводы этой работы слѣдующіе: въ критической области высоты поднятія въ капиллярной трубкѣ обратно пропорціональны удѣльнымъ вѣсамъ, и, слѣдовательно, поверхностныя напряженія не зависятъ отъ концентраціи, и поверхностныя натяженія двухъ слоевъ въ критической области равны между собой.

Настоящее изслѣдованіе не является законченнымъ. Я считаю нужнымъ его опубликовать въ виду неизбежнаго перерыва въ работѣ. При первой возможности я его закончу и займусь изученіемъ тройныхъ системъ.

## Объ оптическихъ и нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ важнѣйшихъ животныхъ жировъ.

М. А. Ракузина.

### I. Введеніе.

Вопросъ объ оптической дѣятельности животныхъ жировъ меня интересовалъ не только въ виду его цѣнности для выясненія генезиса нефтей, но и въ виду того, что онъ въ литературѣ затрагивается впервые. Въ 1904 году я одновременно съ вращательною способностью нефтей обнаружилъ ясное лѣвое вращеніе рыбьихъ жировъ; тогда я рѣшился изслѣдовать оптически весь классъ животныхъ жировъ. Съ цѣлью обнаружить, нѣтъ ли зависимости между вращеніемъ животныхъ жировъ и ихъ удѣльнымъ вѣсомъ, пришлось выработать подходящіе для любой консистенціи жира методы опредѣленія удѣльнаго вѣса. Содержаніе производныхъ холестерина въ рыбьихъ жирахъ побудило меня заняться вопросомъ, не лежитъ ли въ немъ причина вращенія рыбьихъ жировъ. Такимъ образомъ статья объ изслѣдованіи животныхъ жировъ распалась на 4 главы: объ удѣльныхъ вѣсахъ и, въ связи съ ними, о содержаніи воды въ жирахъ, и, наконецъ, объ отношеніи животныхъ жировъ къ поляризованному свѣту, и въ связи съ этимъ о содержаніи въ нихъ холестерина.

### 2. Объ удѣльномъ вѣсѣ животныхъ жировъ <sup>1)</sup>.

Эта часть работы преслѣдуетъ двѣ цѣли: 1) выработку методовъ опредѣленія удѣльнаго вѣса вещества сообразно съ его кон-

<sup>1)</sup> Выработанные здѣсь методы опредѣленія удѣльнаго вѣса животныхъ жировъ конечно примѣнимы и къ другимъ веществамъ различной консистенціи, такъ напр. былъ установленъ правильный удѣльный вѣсъ масла какао. Ж. Р. Х. О. 1905, стр. 83.

систенціей и 2) выясненіе истинной величины удѣльныхъ вѣсовъ въ тѣхъ случаяхъ, когда данныя литературы кажутся устарѣвшими и производить впечатлѣніе аномаліи.

Съ цѣлью опредѣленія удѣльнаго вѣса мазевидныхъ веществъ былъ цѣлесообразно измѣненъ пикнометръ Гинтля (Ж. Р. Х. О., 1905, протоколъ № 4, стр. 56), а для опредѣленія удѣльнаго вѣса твердыхъ веществъ былъ примѣненъ методъ погруженія въ разбавленный спиртъ <sup>1)</sup> (Ж. Р. Х. О. 1905, стр. 83).

Изучая удѣльный вѣсъ животныхъ и растительныхъ жировъ легко замѣтить, что въ рѣдкихъ случаяхъ величина его доходить до  $d_{15}=0,930$  и что жиры съ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ слѣдуетъ относить къ исключеніямъ. Стоитъ только вспомнить касторовое и кротоновое масло и ихъ оригинальное отношеніе къ животному организму, чтобы убѣдиться въ справедливости высказаннаго взгляда. Съ этой точки зрѣнія мнѣ въ классѣ животныхъ жировъ показалась неправильной величина удѣльнаго вѣса спермацета, а также ланолина.

Для спермацета, вещества съ хорошо выраженными физическими свойствами (бѣлые кристаллы съ перламутровымъ блескомъ и т. д.), удѣльный вѣсъ въ литературѣ указанъ 0,960 до 0,945 при температурѣ 15°. По провѣркѣ оказывается, что удѣльный вѣсъ спермацета  $d_{15} = 8922$ . Величина эта составляетъ среднюю арифметическую изъ опредѣленія по способу погруженія въ спиртъ и съ помощью видоизмѣненнаго мною пикнометра Гинтля.

Для ланолина высокій удѣльный вѣсъ, указанный въ литературѣ,  $d_{15} = 0,9520$  сводится къ содержанію въ немъ воды (см. ниже), съ которой онъ даетъ тѣсныя смѣси. Удѣльный вѣсъ обезвоженнаго ланолина (*Lanolinum anhydricum*) оказался  $d_{15} = 0,9289$ . (Пикнометръ Гинтля-Ракузина).

### 3. Объ опредѣленіи воды въ жирахъ.

Этотъ вопросъ интересовалъ меня, какъ съ теоретической, такъ и съ практической точки зрѣнія. Методы точнаго опредѣленія воды въ жирахъ приобрѣтаютъ особенное экономическое значеніе при жирахъ высокой продажной стоимости, какъ, напримѣръ, коровье масло. Поэтому я и рѣшилъ на этомъ и на другихъ примѣрахъ убѣдиться, нѣтъ ли способа, который соединялъ бы всѣ условія

<sup>1)</sup> Methode mittelst einer Senkflüssigkeit.



точности работы съ возможной простотой аналитическихъ приѣмовъ. Этому послѣднему условію существующіе методы опредѣленія воды въ маслахъ не удовлетворяли. Такой способъ мнѣ случайно представился при изученіи удѣльныхъ вѣсовъ продажныхъ ланолиновъ. (см. выше). При провѣркѣ удѣльнаго вѣса ланолина я убѣдился, что высокія цифры въ литературѣ сводятся къ содержанию въ ланолинѣ воды, и что разница въ удѣльномъ вѣсѣ воднаго и безводнаго ланолина <sup>1)</sup> составляетъ содержаніе воды въ объемной единицѣ. Аналогичныя опредѣленія были сдѣланы съ коровьимъ масломъ продажнымъ и лабораторнаго приготовленія, причемъ удѣльные вѣса опредѣлялись пикнометромъ Гинтля въ предложенномъ мною измѣненіи. Цифры указаны въ прилагаемой ниже таблицѣ:

№№ объектовъ.	Испытуемые предметы.	Уд. вѣсъ 15° (пикнометръ).		v    Разность w-e	Содержаніе воды въ жирахъ.		Примѣчанія.
		Водныхъ жировъ w.	Безводныхъ жировъ e.		Объемные 100v = V.	Вѣсовые Vw = P.	
1	Коровье масло прод.	0.9361	0.9200	0.0161	1,61	1,69	При жирахъ, содержащихъ летучія или минеральныя примѣси, эти послѣднія надо имѣть въ виду.
2	Ланолинъ прод.	0.9520	0.9289	0.0231	2,31	2,42	

Вычисленіе содержанія воды въ жирѣ изъ разности удѣльныхъ вѣсовъ воднаго и безводнаго жира дѣлается слѣдующимъ образомъ:

Если обозначимъ:

черезъ  $w$ —удѣльный вѣсъ воднаго жира, а черезъ  $e$ —удѣльный вѣсъ безводнаго, то разность  $w - e = v$  выразитъ содержаніе воды въ единицѣ объема жира, такъ какъ удѣльный вѣсъ представляетъ собою вѣсъ единицы объема при нормальной температурѣ и нормальномъ давленіи.

Отсюда  $100v = V$  — представляетъ содержаніе воды въ жирѣ, въ объемныхъ процентахъ.

<sup>1)</sup> При одинаковыхъ условіяхъ температуры и давленія

Не трудно вычислить и содержаніе воды въ жирѣ въ вѣсовыхъ процентахъ.

Обозначая таковое черезъ  $P$ , имѣетъ:

$$P = \frac{100(w-e)}{d} = \frac{100-v}{w} = \frac{v}{w}.$$

Эта формула выражаетъ, что для вычисленія вѣсового процента воды въ жирѣ надо объемный % воды въ жирѣ раздѣлить на удѣльный вѣсъ необезвоженного жира при нормальныхъ температурѣ и давленіи.

Заканчивая главу объ опредѣленіи воды въ жирахъ, я хочу сдѣлать слѣдующія дополнительныя замѣчанія. I. Обезвоживание жира производится безводнымъ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  въ растворѣ въ абсолютномъ эфирѣ; послѣдній сохраняютъ надъ металлическимъ Na, и передъ употребленіемъ фракціонируютъ. Удаленіе эфира производится въ вакуумъ-экспикаторѣ или на водяной банѣ. II. Механическія примѣси опредѣляютъ въ отдѣльной пробѣ обычными приѣмами, и эту величину вычитаютъ изъ величины  $P = \frac{v}{w}$ . III. Если жиръ содержитъ летучія вещества, кипящія ниже  $35^\circ$ , то прибѣгаютъ къ какому-либо другому способу опредѣленія воды (напримѣръ, способу Лидова и др.). Впрочемъ, этотъ примѣръ встрѣчается только среди легкихъ сырыхъ нефтей, въ которыхъ вода легко осѣдаетъ даже при комнатной температурѣ и можетъ быть объемно измѣрена въ приборахъ Харичкова и др. Примѣнимъ также и способъ Вылежинскаго (центрифугированіе).

#### 4. Обь отношеніи важнѣйшихъ животныхъ жировъ къ поляризованному свѣту.

Въ этомъ отношеніи изслѣдовано 24 разновидности жировъ и полученныя данныя собраны въ прилагаемую таблицу. Изъ таблицы ясно, что животныя жиры, подобно растительнымъ, вообще говоря инактивны, и что исключеніе въ этомъ отношеніи составляютъ рыбьи жиры и ланолины. Вращательныя константы этихъ жировъ варьируютъ въ довольно тѣсныхъ предѣлахъ, и могутъ быть поэтому разсматриваемы какъ аналитическія данныя. Въ самомъ дѣлѣ:

- 1) Рыбій жиръ, бѣлый (тресковый) вращаетъ отъ  $-0,2^\circ$  до  $-0,4^\circ$  сах.
- 2) „ „ желтый „ „ „ „  $-2,8^\circ$  до  $-3,6^\circ$  „
- 3) Ланолинъ (въ бензольномъ растворѣ) „ „ „ „  $+10,2^\circ$  до  $+11,2^\circ$  „

Эти данныя собраны мною въ 1905 году (Ж. Р. Х. О.) и совпадаютъ съ позднѣйшими наблюденіями проф. Вальдена, сдѣлан-

ными имъ съ цѣлью выяснитъ возможное происхожденіе нефти <sup>1)</sup>. Изъ данныхъ Вальдена заслуживаютъ вниманія слѣдующія:

- 1) Рыбій жиръ, свѣтложелтый, вращаетъ при  $18^{\circ}$   $\alpha_D = -0^{\circ},25$  ( $l=100$ )
- 2) Лаволинъ (бесцвѣтный) расплавленный вращаетъ при  $35^{\circ}$  . . . . .  $\alpha_D = +6^{\circ},7$  ( $l=100$ )
- 3) . . . въ растворъ въ хлороформѣ,  $c=25$   $\alpha_D = +8,55$

Въ согласіи съ моими наблюденіями находятся также данныя Вальдена относительно инактивности спермацета. Вальденъ нашелъ для содержащихся въ спермацетѣ цетильнаго спирта и миристиновой кислоты слѣдующія данныя:

- 1) Цетильный спиртъ (въ спермацетѣ) въ растворъ въ  $\text{CHCl}_3$ ,  $c=8,5$ ,  
 $l=2$  дцм. неактив.
- 2) Миристиновая кислота . . . . .  $\text{CHCl}_3$ ,  $c=8,92$ ,  
 $l=1$  дцм. неактивна

Возвращаясь къ даннымъ таблицы, я хочу обратить вниманіе на то, что среди жирныхъ ворваней есть правыя и лѣвыя<sup>1)</sup>, что между прочимъ въ настоящемъ году подтверждено наблюденіями Энглера, произведенными имъ въ связи съ работами Вальдена и моими.

Наконецъ, слѣдуетъ указать на оригинальное отношеніе къ поляризованному лучу двухъ продуктовъ перегонки животныхъ веществъ, а именно: масла оленьяго рога (*Oleum cornu cervi*) <sup>2)</sup> и животнаго масла (*Oleum animale Dippeli*) <sup>3)</sup>. Эти два масла по удѣльному вѣсу весьма близки къ водѣ и представляютъ собою почти черныя легкоподвижныя жидкости.

Замѣчательно, что жидкости эти не пропускаютъ поляризованнаго луча даже при концентраціяхъ 1 : 800.

Такимъ образомъ мы видимъ, что кромѣ нефтей, хлорофилла и т. п. есть еще и другія вещества, которыя даже въ очень слабыхъ растворахъ обладаютъ такъ наз. оптической непрозрачностью.

<sup>1)</sup> P. Walden. Ueber optische Activität und Entstehung des Erdöls. Chemiker-Zeitung. 1906, 391—393.

<sup>2)</sup> Этотъ фактъ имѣетъ важное значеніе для нефтяной химіи, на что я въ нашемъ журналѣ указалъ въ 1905 г.

<sup>3)</sup> Это масло описано въ 1552 г. Конрадомъ фонъ-Геснеромъ какъ лѣчебное средство.

<sup>4)</sup> Это масло описано Іоганномъ Конрадомъ Диппелемъ какъ лѣчебное средство (1771 г.).



№ по порядку	Названіи жировъ, ихъ происхожденіе и т. п.	Цвѣтъ, консистенція и т. п.	Уд. вѣсъ при 15°.	Вращат. константы въ сахарим. град. при длинѣ трубки въ миллиметрахъ.			Примѣчанія.
				200.	100.	50.	
1	А. Жидкіе животные жиры. I. Настоящая животная масла. (Eigentliche Thieröle). а) Костяное масло, сырое. . . $\frac{1}{2}\%$ въ $C_{56}H_{112}$ б) » » » » в) » » » рафиниров. . .	Черно-коричн. — Блѣдно-желт.	0,9318 — 0,9006	— — + 0,5° Инактивно.	— — —	Подраздѣленіе на группы А, В, С сдѣлано по Бендиктъ-Ульцеру. Въ каждой группѣ жиры расположены въ порядкѣ алфавита.	
2	II. Ворвани. (Глицериды жирныхъ кислотъ). I. Жирная ворвани.	Темно-красн. — Оранжев. красн. Свѣтло-желт.	0,9247 — 0,9218 0,9217 0,9267 0,9269 0,9259 0,9185 0,9260 0,9295 0,9226 0,9252	— — — — — — — — — — — — —	— — — — — — — — — — — — —	Thrane (Glyceride der Phsetolsäure). Fette Thrane. Ol. jecoris Aselli, Norweg. «Нефильтр.» } Тресков. «Фильтр.» } жиръ. Поло зрѣнія было темно, вѣроятно вслѣдствіе суспендированныхъ волокъ. Матовое поле зрѣнія.	
3	а) Дельфинный жиръ. . . $\frac{25}{100}\%$ въ $C_{56}H_{112}$ .						
4	б) Китовый жиръ. . . . .						
5	а) Рыбий жиръ, бѣлый, Норвежскій. б) » » » } изъ в) » » » } Арханг. г) » » » } жидкій, Норвежск. д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в) » » » г) » » » д) » » » е) » » » ж) » » » з) » » » и) » » » й) » » » к) » » » л) » » » м) » » » н) » » » о) » » » п) » » » р) » » » с) » » » т) » » » у) » » » ф) » » » х) » » » ц) » » » ч) » » » ш) » » » щ) » » » ъ) » » » ы) » » » э) » » » ю) » » » я) » » » а) » » » б) » » » в)						

у) Въ 1904 г. я видѣлъ образцы рыб. зфра съ вращ. ---7°. Къ сожалѣнію у меня образца больше нѣтъ, такъ какъ я тогда не собиралъ еще коллекцій.

(Образами тюленьего жира я обязан любезности проф. Н. И. Ламовою.

№ пробы	Названія жировъ, ихъ происхожденіе и т. п.	Цвѣтъ, консистенція и т. п.	Уд. вѣсъ при 15°.	Вращат. константы въ сахарим. град. при длинѣ трубки въ миллиметрахъ.			Примѣчанія.
				200.	100.	50.	
2. Жидкіе воски.							
6	Спермацетовое масло . . . . .	Почти безцвѣт.	0,8903	+ 1,4	—	—	Flüssige Wachs.
В. Твердые животные жиры.							
7	а) Баранье сало (Австралийское) . . . . .	Свѣжно-бѣл.	0,9490	—	—	—	При комн. темп. жидкая жидк. застыв. въ охлажденной смѣси въ бѣлую массу. Трудно экстрагируется $C_6H_6$ (свѣже-снятое сало) Уд. в. небезв. $d_{15} = 0,9361$ . Уд. в. небезв. $d_{15} = 0,9330$ .
	б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
8	а) Бычачье сало (Ла-Плата) . . . . .	Бѣлое.	0,9358	—	—	—	
	б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
9	а) Гусиное сало . . . . .	Почти бѣлое.	0,9196	—	—	—	
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
10	а) Индюка сало *) (Truthahnsfett) . . . . .	Желт. (распл.)	0,9239	—	—	—	
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
11	а) Козье сало (медичинское) . . . . .	Почти бѣлое.	0,9391	—	—	—	
	б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
12	а) Конское сало . . . . .	Почти бѣлое.	0,9225	—	—	—	
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
13	а) Коровье масло, прожаренное . . . . .	Бѣдно-желт.	0,9200 безводн.	—	—	—	Впервые описано П. Н. Райкованъ. Chem. Ztg.
	б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Слѣды жѣл. вр.	—	—	
	с) „ лаборатор. пригот. . . . .	Бѣдно-желт.	0,9270 безводн.	—	—	—	
	д) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Слѣды жѣл. вр.	—	—	
14	а) Костяное сало, зав. Лебедова, Моск. . . . .	Желто-коричн.	0,9280	+ 0,1° (× 2)	—	—	
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	+ 0,1° (× 2)	—	—	
	с) „ Слб. Костюбак. з. . . . .	Желто-коричн.	0,9262	+ 0,1° (× 2)	—	—	
	д) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	+ 0,1° (× 2)	—	—	
15	а) Куриное сало . . . . .	Почти бѣлое.	0,9270	—	—	—	
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	Инактивно.	—	—	
16	а) Лошадин. гривы жиръ, Капител. . . . .	Бѣдно-желт.	0,9292	—	—	—	Инактивно.
	б) „ 20% $C_6H_6$ . . . . .	—	—	—	—	—	
17	а) Медвѣж. сало (Achingia Ursi) . . . . .	Почти бѣлое.	0,9163	—	—	—	— 0,1° (× 2)
	б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . . . .	—	—	—	—	—	

15	а) Свиное сало ( <i>Axungia Porci</i> ) . . . б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . .	Слѣжно-бѣлое. —	0,9352 —	— —	— —	Насуптенфел.
19	а) Утиное сало (домашн. утки) . . . б) „ 50% въ $C_6H_6$ . . .	Почти бѣлое. —	0,9207 —	— —	— —	—
<b>С. Твердые животные воски.</b>						
20	а) Ланолинъ не обезвоженный . . . б) „ anhydricum . . .	Желто-коричн. Коричн. студ.	0,9520 0,9289	— —	— —	Пчелиному воску и др. воскамъ посвящается особое издѣваніе.**)
21	а) Спермацетъ . . . б) „ 25% въ $C_6H_6$ . . .	Бѣлые кристалл. —	0,8922 —	— —	— —	Пикнометръ Гангеля-Ракузина и способ погруженія въ спиртъ (средн. аризм.)
22	Оленнѣ . . .	Темно-красн.	0,8856	Лучъ не прох.	Мало прох.	+ 0,1° (×4)
<b>Д. Продукты расщепленія жировъ.</b>						
<b>Е. Продукты сухой перегонки животныхыхъ веществъ.</b>						
23	а) Масло оленяго рога ol. corpi cervi . . . б) „ „ $\frac{1}{10}/_0 C_6H_6$ . . . в) „ „ $\frac{1}{10}/_0 C_6H_6$ . . .	Почти черн. — —	0,9922 — —	— —	— —	Скрытый динроизмъ, т.е. выявляется равно въ разбавленн. растворахъ.
24	а) Животное масло, ol. animale Dippei . . . б) „ „ $\frac{1}{2}/_0 C_6H_6$ . . . в) „ „ $\frac{1}{4}/_0 C_6H_6$ . . .	Почти черн. — —	0,9807 — —	— —	— —	—

\*) Сало лндюка описано въ новомъ изданіи Бенедиктъ-Хмѣра (1903 г.), стр. 882.  
\*\*) Вирочемъ, на активность церезина и пчелинаго воска я указалъ въ журналѣ Р. Х. О. за 1904 г.



## 5. О содержаніи холестерина въ животныхъ жирахъ.

Ланолинъ и рыбій жиръ, какъ мы видѣли, единственные два исключенія среди животныхъ жировъ въ томъ смыслѣ, что они оптически активны. Содержаніе холестерина въ ланолинѣ давно извѣстно, ибо ланолинъ представляетъ собою смѣсь холестериновыхъ эфировъ жирныхъ кислотъ. Не смотря на это качественныя реакціи на холестеринъ рѣдко примѣнялись къ ланолину, а о вращеніи ланолина я до 1905 г. не видѣлъ указаній въ литературѣ. Лишь впоследствии Чугаевъ мнѣ сообщилъ, что открытое мною вращеніе ланолина находится въ соотвѣтствіи со сдѣланнымъ имъ въ 1900 г. <sup>1)</sup> наблюденіемъ, что продажный ланолинъ даетъ характерныя реакціи съ трихлороуксусной кислотой и т. д. Содержаніе холестерина и т. п. въ рыбьемъ жирѣ тоже было извѣстно раньше. Нагельвортъ <sup>2)</sup> даже изолировалъ изъ одной разновидности рыбьяго жира игольчатые кристаллы, реагировавшіе съ концентрированной  $H_2SO_4$ , какъ холестеринъ. Что же касается вращательной способности рыбьихъ жировъ, то таковая установлена мною въ 1904 г. вслѣдъ за открытіемъ активности нефтей. Вращательная способность рыбьихъ жировъ находится въ очевидной связи съ содержаніемъ холестерина, такъ какъ интенсивность окрашиваній съ реактивами Чугаева возрастаетъ съ угломъ отклоненія плоскости поляризаціи свѣта.

Изложенное даетъ основаніе предполагать, что вращательная способность животныхъ жировъ въ 2 упомянутыхъ исключительныхъ случаяхъ сводится главнымъ образомъ къ содержанію животныхъ холестерина [холестерина (—) и изохолестерина (+)], такъ какъ, сколько извѣстно, среди животныхъ жировъ одно только коровье масло содержитъ фитостеринъ (не всегда).

Работа исполнена въ химико-бактеріологическомъ институтѣ Б. Б. Вермеля въ Москвѣ.

---

<sup>1)</sup> На статью Чугаева о реакціяхъ на холестеринъ я указалъ въ другомъ мѣстѣ.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitung. 1880, Rep. 32.

## О неорганическомъ азотѣ.

К. В. ХАРИЧКОВА.

Понятіе «неорганическій азотъ» введено впервые проф. Эрдманомъ, примѣнившимъ его къ явленію выдѣленія амміака нѣкоторыми минералами при прокаливаніи ихъ со щелочами. Новые факты изъ области изученія нефти и выясненія процессовъ образованія ея выдвигаютъ необходимость расширенія этого понятія въ смыслѣ допущенія существованія связаннаго неорганическаго азота въ природной нефти.

Въ моемъ сообщеніи «Къ химіи нефтеобразовательныхъ процессовъ» были приведены соображенія, отвергающія обычное толкованіе факта присутствія азотистыхъ соединеній въ нефти, какъ неопровержимаго аргумента животнаго происхожденія этого тѣла.

Съ точки зрѣнія гипотезы Менделѣева и замѣчательныхъ примѣненій контакта, выполненныхъ Сабатье и Сандереномъ, фактъ этотъ получаетъ другое, болѣе обширное освѣщеніе. Для насъ теперь представляется вполне яснымъ, что въ нефтеобразовательныхъ процессахъ, кромѣ водорода и углерода, долженъ участвовать азотъ. Но соединенія его, какъ эндотермическія, должны были образоваться на счетъ той энергіи, которая выдѣлена взаимодействіемъ остальныхъ участвующихъ въ процессѣ элементовъ. По этой причинѣ содержаніе азотистыхъ соединеній въ нефти крайне ничтожно. Однако же наряду съ этими должны существовать и инныя условія, благопріятствующія образованію большихъ массъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ. При современномъ запасѣ фактическаго матеріала объ этихъ условіяхъ можно только догадываться \*), но во всякомъ случаѣ реальнымъ послѣдствіемъ ихъ является образованіе азотистой нефти въ Калифорніи. Эта замѣчательная нефть, растворимая въ соляной кислотѣ, и обозначенная минералогическимъ терминомъ вертурантъ, по изслѣдованію Пекгэма состоитъ исключительно изъ азотистыхъ соединеній.

Какъ увидимъ ниже, существуетъ еще одно условіе, способствующее уменьшенію количества азотистыхъ соединеній въ нефти.

Представлялось въ высшей степени интереснымъ выяснить, при-

\*) Быть можетъ разгадка ихъ найдется на открытой д-мъ Франкомъ способности карбидовъ фиксировать азотъ и образованія азотистыхъ соединеній при дальнѣйшемъ разрушеніи ихъ кислотами, водянымъ паромъ и соляными растворами.

существуетъ ли азотъ въ искусственной нефти, получаемой по способу Сабатье и Сандерена, но въ присутствіи азота. Опытъ этотъ сопряженъ съ большими трудностями, такъ какъ необходимо выполнить его съ большимъ количествомъ матеріала. Это достижимо лишь качественной пробой съ натровой известью. Для опыта я применялъ, съ цѣлью обработки большой массы такой нефти, трубку, тщательно промытую и прокипяченную въ соляной кислотѣ, въ концѣ выдутую въ шарикъ. Въ этотъ шарикъ наливалась искусственная нефть, присыпавшаяся порошкообразной натровой известью, все же остальное пространство наполнялось зерновой нат. известью. Приняты соответствующія предосторожности и противъ проникновенія азота извнѣ. По улавливаніи продукта реакціи (накаливаніе продолжалось до полного разложенія жидкости, съ образованіемъ кокса) соляной кислотой, проба реактивомъ Несслера дала явственное желтое окрашиваніе, свойственное слѣдамъ амміака или скорѣе метиламина; немного спустя показалась бѣлая муть (можетъ быть этиламинъ, или одинъ изъ высшихъ аминовъ). Такимъ образомъ присутствіе связаннаго азота въ искусственной нефти слѣдуетъ признать доказаннымъ.

Въ отличіе отъ другихъ продуктовъ синтеза—углеводородовъ и асфальтовыхъ тѣлъ нейтральныхъ кислородныхъ соединений—азотистыя соединенія являются элементомъ наиболѣе подвижнымъ, легче растворимымъ и обладающимъ наибольшимъ запасомъ энергіи. Выщелачиваясь водами, они могутъ разноситься далеко отъ мѣста залеганія того первоначальнаго матеріала, въ которомъ образовались, т. е. являются отдѣльно отъ нефти. Поразительнымъ подтвержденіемъ служить установленный анализомъ фактъ нахожденія метиламина въ артезіанской горячей водѣ глубокой скважины въ районѣ Грозненскихъ нефтяныхъ мѣсторожденій \*), при сравнительно небольшомъ количествѣ азотистыхъ соединений въ водѣ, сопровождающей нефть въ той же мѣстности. Слѣд. метил- и диметиламинъ въ минеральныхъ водахъ представляютъ ни что иное, какъ наиболѣе простой типъ азотистой нефти.

Съ этимъ фактомъ слѣдуетъ сопоставить и другой, имѣющій болѣе широкое міровое значеніе. Подтвержденіе присутствія углеводородовъ на міровыхъ тѣлахъ, путемъ астроспектральныхъ на-

---

\*) Объ этомъ изложено въ докладѣ моемъ объ анализѣ буровыхъ водъ Грозненскаго района.



блюденій, открытіе тѣхъ же веществъ въ метеоритахъ \*), даетъ право думать о сходствѣ и даже тождествѣ совершающихся тамъ синтетическихъ процессовъ съ тѣми, которымъ обязана своимъ происхожденіемъ нефть, т. е. неизбѣжномъ участіи азота. Въ такомъ случаѣ азотистые продукты этого синтеза будутъ, въ силу присущаго имъ характера подвижности и растворимости, широко разноситься въ міровомъ пространствѣ и присутствовать въ метеорныхъ водахъ, а также въ такой космической водѣ, какъ градъ. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ «космическимъ» азотомъ въ буквальномъ смыслѣ.

О нахожденіи аминовъ въ метеорныхъ водахъ я имѣлъ случай сообщить въ докладѣ «Амины въ метеорныхъ водахъ». Послѣ этого доклада представился случай изслѣдовать осадокъ отъ реактива Нейссlera еще въ одной пробѣ дождевой воды, собранной въ августѣ м. на метеорологической станціи Владик. жел. дороги. Составъ этого осадка (онъ имѣлъ бурый цвѣтъ ржавчины и походилъ на осадокъ диметиламина), тщательно промытаго и осторожно высушеннаго, былъ слѣдующій:

ртути 62,24;      іода 26,95;      азота 4,07%.

Считать ли формулу іодистаго меркураммонія  $\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$  или какъ полагаетъ Буассонъ,  $\text{Hg}_2 \text{N}_4 \text{J}_6$ , эти цифры выходятъ изъ предѣловъ обѣихъ формулъ и соотвѣтствуютъ ближе всего диметилмину. О составѣ производныхъ послѣдняго и другихъ аминовъ, равно какъ и о методахъ анализа ихъ, сообщимъ въ особой статьѣ.

Ст. Грозный. Аналитическая лабораторія  
Владикавказской жел. дороги.

---

\*) Анализы Меликова и Писсаржевскаго.



## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## ПРОТОКОЛЪ

## ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

## Р. Ф. Химическаго Общества

2 ноября 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Меншуткинъ, предсѣдатель Отдѣленія. Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что въ Общемъ Собраніи Р. Ф. Х. Общества 21 октября большинствомъ 17 противъ 31 голоса постановленіе Отдѣленія Химіи о раздѣленіи на два самостоятельныхъ общества, химическое и физическое, не принято. Рѣшено не раздѣляться.

Дѣлопроизводитель читаетъ отъ имени Н. Н. Бекетова нѣсколько словъ, посвященныхъ

## Памяти Оед. Оед. Бейльштейна.

На дняхъ наше Химическое Общество потеряло одного изъ своихъ выдающихся сочленовъ—Оед. Оед. Бейльштейна, вся жизнь котораго была посвящена наукѣ. Какъ разъ пятьдесятъ лѣтъ тому назадъ—именно въ 1856-омъ году—имъ была произведена работа по физико-химическому вопросу—изученіе явленій диффузіи солей. Оед. Оед. былъ тогда еще совсѣмъ молодымъ человѣкомъ, съ которымъ я впервые встрѣтился въ Германіи въ 1858-мъ году, и теперь вмѣсто юбилея его полувѣковой научной дѣятельности намъ приходится глубоко сожалѣть о его кончинѣ.

Послѣ первой своей работы О. О. Бейльштейнъ посвятилъ себя



всецѣло изученію и разработкѣ органической химіи и отправился работать въ Парижъ, въ лабораторію Вюрца, въ то время наиболѣе даровитаго и плодovitаго органиста, продолжавшаго изслѣдованія въ направленіи ученія Лорана и Жерара. Вскорѣ уже появились изслѣдованія Оед. Оед. о дѣйствиі пятихлористаго фосфора на алдегиды и на ціануровую кислоту. Затѣмъ Оед. Оед. опять переселяется въ Германію въ Геттингенъ, и тамъ продолжается его ученая дѣятельность, направленная къ изученію разныхъ галогидныхъ производныхъ ароматическаго ряда. Въ Геттингенѣ же Оед. Оед. былъ профессоромъ въ продолженіе нѣсколькихъ лѣтъ, пока не былъ вызванъ въ Петербургъ для преподаванія органич. химіи въ Технологическомъ Институтѣ, гдѣ онъ также продолжалъ дѣятельно заниматься научными изслѣдованіями, часто со своими учениками. Тутъ было сдѣлано имъ съ Курбатовымъ извѣстное единственное обстоятельное изслѣдованіе кавказской нефти. Въ этомъ изслѣдованіи авторы доказали, что кавказская нефть состоитъ главнымъ образомъ изъ гидрогенизованныхъ углеводовъ ароматическаго ряда, чѣмъ она существенно отличается отъ пенсильванской, изобилующей напротивъ того предѣльными углеводородами. Независимо отъ своихъ многочисленныхъ опытныхъ работъ, Оед. Оед. часть своихъ трудовъ посвятилъ составленію извѣстнаго своего *Руководства къ Органической Химіи*, считающагося классическимъ трудомъ и самымъ полнымъ изложеніемъ всего, что наукѣ извѣстно изъ области органической химіи.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что на имя Н. Н. Бекетова профессора Кіевскаго Политехническаго Института (за подписью директора В. Ф. Тимофѣева) прислали телеграмму, выражающую сожалѣніе о потерѣ выдающагося ученаго въ лицѣ О. О. Бейльштейна.

По предложенію предсѣдателя память почившаго почтена встаніемъ.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію Химіи Н. Н. Вознесенскій и В. П. Нефловъ, предложенные въ засѣданіи 7 сѣнября 1906 года.

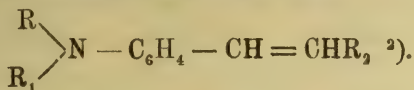
Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

### 163. О пигментныхъ свойствахъ метин-аммоніевыхъ соединеній.

*А. Е. Порай-Кошица.*

(Получено 10-го октября).

Настоящее предварительное сообщеніе о двухъ еще не вполне законченныхъ работахъ вызвано появленіемъ замѣтки Нельтинга и Витте <sup>1)</sup> о томъ же предметѣ. Обѣ работы посвящены изслѣдованію пигментныхъ свойствъ соединеній типа:



Продукты конденсаціи производныхъ хиналдина съ *n*-замѣщенными бензалдегидами.

Студентомъ П. А. Солодовниковымъ получены *n*-амидо- и диметил-*n*-амидобензальхиналдины, описанные Нельтингомъ и Витте. Темп. плавл. перваго соединенія найдена 171°, вмѣсто 154°. Для каждаго соединенія удалось получить по двѣ солянокислыхъ соли. Соли диметильнаго производнаго окрашиваютъ шерсть въ розовый цвѣтъ.

Кромѣ хиналдина, для конденсаціи съ алдегидами былъ взятъ 6-метилхиналдинъ, готовившійся по Дёбнеру и Миллеру <sup>3)</sup> нагреваніемъ *n*-толуидина съ паралдегидомъ и HCl.

При нагреваніи 6-метилхиналдина съ *n*-нитробензалдегидомъ на водяной банѣ въ присутствіи ZnCl<sub>2</sub>, получился *n*-нитробензаль-6-метилхиналдинъ, желтый порошокъ, нерастворимый въ водѣ и трудно растворимый въ органическихъ растворителяхъ. Темп. пл. 177°.

Возстановленіемъ его SnCl<sub>2</sub> съ HCl полученъ *n*-амидобензаль-6-метилхиналдинъ, который, послѣ перекристаллизаціи изъ спирта, плавится при 173°. Нерастворимъ въ водѣ, мало растворимъ въ этиловомъ спиртѣ и бензолѣ, немного лучше въ метиловомъ спиртѣ. Изъ бензольнаго раствора при пропусканіи сухого HCl

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34, 2749.

<sup>2)</sup> Справ. Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie, 1903, стр. 449; 1904, стр. 397; 1906, стр. 101, 302, 317.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 18, 2470.

выдѣлены двѣ соли: оранжеваго и желтаго цвѣта. Въ слабокислой ваннѣ шерсть окрашивается этими солями въ оранжевый цвѣтъ.

При конденсаціи 6-метилхиалдина съ диметил-*n*-амидобензалдегидомъ въ тѣхъ-же условіяхъ, былъ полученъ диметил-*n*-амидобензаль-6-метилхиалдинъ съ темп. плавл.  $198^{\circ}$ . Получены и двѣ солянокислыя соли его, которыя окрашиваютъ шерсть въ темно-розовый цвѣтъ, исчезающій при обработкѣ щелочами и кислотами и вновь появляющійся при промывкѣ водою.

## II. Продукты конденсаціи мезо-метилакридина съ *n*-замѣщенными бензалдегидами.

Студентомъ М. В. Троицкимъ произведены аналогичныя конденсаціи мезо-метилакридина съ *n*-нитро- и диметил-*n*-амидобензалдегидомъ.

Мезо-метилакридинъ получался нагрѣваніемъ дифениламина съ ледяной уксусной кислотой и  $\text{ZnCl}_2$  до  $220^{\circ}$ . Конденсація съ алдегидами производилась нагрѣваніемъ на масляной банѣ при  $130^{\circ}$  въ присутствіи  $\text{ZnCl}_2$ .

*n*-нитробензальмезо-метилакридинъ—порошокъ желтаго цвѣта съ слабыми тинкторіальными свойствами. Темп. плавл.  $212^{\circ}$ .

Возстановленіемъ  $\text{SnCl}_2$  съ  $\text{HCl}$  изъ него полученъ *n*-амидобензальмезо-метилакридинъ, представляющій собою желтые кристаллы съ металлическимъ блескомъ, растворимые въ органическихъ растворителяхъ. Темп. пл.  $209$ . Соляно- и сѣрнокислыя соли его окрашиваютъ шерсть въ фіолетовый цвѣтъ, переходящій въ желтый при обработкѣ щелочами и крѣпкими кислотами. Таннированный хлопокъ окрашивается въ фіолетово-бурый цвѣтъ.

Конденсаціей съ диметил-*n*-амидобензалдегидомъ полученъ диметил-*n*-амидобензальмезо-метилакридинъ, желтый кристаллическій порошокъ съ темп. плавл.  $238^{\circ}$ — $239^{\circ},5$ . Съ  $\text{HCl}$  онъ образуетъ двѣ соли: одну—синяго, другую—желтаго цвѣта. Въ слабо-кислой ваннѣ окрашиваетъ шерсть въ синій цвѣтъ, переходящій въ оранжевый при обработкѣ щелочами и кислотами и возвращающійся при промывкѣ водою или слабой кислотой.

## 164. О вліянніи химической природы тѣла на измѣненія упрукости пара въ растворѣ.

Д. П. Коновалова.

(Получено 29 Октября).

Отношеніе между парціальными упругостями обѣихъ составныхъ



частей раствора въ простѣйшихъ случаяхъ характеризуется тѣмъ, что для обѣихъ примѣнимо уравненіе  $p = Px + KP(1-x)^2x$  съ одинаковой постоянной: полная симметрія кривыхъ. Такая простота соотношеній характеризуетъ растворы опредѣленныхъ классовъ тѣлъ жидкостей неассоциированныхъ (углеводороды, ихъ галоидопроизводныя, сложные эфиры) и даетъ возможность предвидѣть постоянно-кипящіе растворы, ихъ составъ и температуру кипѣнія. Подтверждено на растворѣ муравьинометилового эфира и амилена, перегоняющемся безъ разложенія при  $24^{\circ}$  (т. к. амилена  $37^{\circ}$ , эфира  $32,6^{\circ}$ ). Въ критической области формулы обязательно несимметричны и представляютъ тѣмъ большую асимметрію, чѣмъ больше составъ критическаго раствора отклоняется отъ частичной пропорціи. Наибольшее отклоненіе свойственно воднымъ растворамъ. Асимметрія формулъ наблюдается и внѣ критической области и связана съ ассоціаціей. Напр. растворы ацетона (ассоциированы по Рамзаю и Шильдсу) и сѣрнистаго углерода характеризуются выраженіями для упрукости пара: ацетонъ —  $p = Px + 1,55P(1-x)^2x + \frac{3}{2}P(1-x)^3x$ , а сѣрнистый углеродъ —  $p = Px + \frac{1}{2}P(1-x)x + \frac{5}{2}P(1-x)^3x$ . Упрукость пара муравьинометилового эфира съ кислотами выражается формулами: съ трихлоруксусной —  $p = Px - A(1-x)^4x^4 - B(1-x)^2x$ , съ дихлоруксусной —  $p = Px - A(1-x)^3x^3 - B(1-x)^2x$ , съ монохлоруксусной —  $p = Px + A(1-x)x - B(1-x)^2x$ , съ масляной —  $p = Px + A(1-x)x + B(1-x)^2x$ ; наблюдается постоянный переходъ отъ пониженія упрукости къ повышенію (отъ — къ +). Въ растворѣ съ кислородными соединеніями состояніе кислоты сильно варьируетъ, соотвѣтственно жадности кислотъ, въ углеводородахъ и ихъ галоидозамѣщенныхъ мало. Бромистый этиль, напр., съ кислотами масляной и дихлоруксусной даетъ почти одно и тоже выраженіе  $p = Px + \kappa P(1-x)x$ .

## 165. Къ теоріи оксонія. Д. П. Жоновалова.

(Получено 29 Октября).

Измѣненія упрукости пара, вызываемыя кислотами въ эфирѣ простѣмъ и сложномъ, мало отличаются. Разсматривая простые эфиры, какъ аналоги аминовъ (теорія оксонія), а сложные эфиры, какъ аналоги амидовъ, можно было-бы ждать болѣе рѣзкихъ различій. Затѣмъ, растворы аминовъ въ кислотахъ проводники, а проводимость растворовъ эфировъ въ кислотахъ ничтожна. Своеобразно

отношеніе кислотъ къ эфирамъ простымъ и сложнымъ правильнѣе относить къ способности образовывать не соляныя соединенія (теорія оксонія), а комплексныя кислоты соответственнo схемѣ  $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > O = XH$ .

## 166. Къ дѣйствию вторичныхъ аминовъ на двубромпроизводныя предѣльныхъ углеводовъ.

*В. А. Солонины.*

(Получено 2 Ноября).

Было изслѣдовано отношеніе къ диэтиламину, дипропиламину, а также пиперидину 24 двубромпроизводныхъ предѣльныхъ углеводовъ, по возможности разнообразнаго строенія. При этомъ были найдены правильности, которыя можно формулировать слѣдующимъ образомъ:

1) Дибромиды, у которыхъ 2 атома брома находятся въ первичномъ положеніи, т. е. въ видѣ группъ —  $CH_2Br$ , но при этомъ атомы брома не должны находиться между собой въ положеніяхъ 1,4 или 1,5, даютъ исключительно соответствующіе диамины, продукты замѣщенія 2 атомовъ брома 2 остатками вторичнаго амина. Изслѣдованы дибромиды:  $C_2H_4Br_2$ ,  $CH_2BrCH_2CH_2Br$ ,  $CH_2BrC(CH_2)_3CH_2Br$ ,  $CH_2Br(CH_2)_4CH_2Br$ ,  $CH_2Br(CH_2)_5CH_2Br$ ,  $CH_2Br(CH_2)_6CH_2Br$ ,  $CH_2Br(CH_2)_7CH_2Br$  и  $CH_2Br(CH_2)_8CH_2Br$ .

2) Дибромиды, у которыхъ 2 атома брома находятся при двухъ сосѣднихъ углеродныхъ атомахъ, причемъ одинъ атомъ брома находится въ первичномъ положеніи, а другой во вторичномъ, т. е. въ видѣ группы  $CHBr$ , даютъ, кромѣ непредѣльнаго монобромида, диамины и непредѣльные третичные моноамины; при этомъ диамины получаютъ въ количествѣ нѣсколько разъ больше, чѣмъ моноамины. Изслѣдованы:  $CH_3CHBrCH_2Br$ ,  $CH_3CH_2CHBrCH_2Br$  и  $(CH_3)_2CHCHBrCH_2Br$ .

3) Дибромиды, у которыхъ 2 атома брома находятся при двухъ сосѣднихъ углеродныхъ атомахъ и оба во вторичномъ положеніи, даютъ, кромѣ непредѣльныхъ монобромидовъ, диамины и непредѣльные третичные моноамины, но при этомъ послѣдніе образуются въ количествѣ въ нѣсколько разъ больше, чѣмъ диамины—какъ разъ наоборотъ тому, что имѣетъ мѣсто во второмъ случаѣ. Изслѣдованы дибромиды:  $CH_3CHBrCHBrCH_3$ ,  $CH_3(CH_2)_2CHBrCHBrCH_3$  и  $CH_3(CH_2)_4CHBrCHBrCH_3$ .

4) Дибромиды, у которыхъ 2 атома брома находятся при со-  
сѣднихъ углеродныхъ атомахъ, причемъ одинъ атомъ брома на-  
ходится въ третичномъ положеніи, т. е. въ видѣ группы CBr, а  
другой или въ первичномъ, или во вторичномъ или въ третичномъ,  
даютъ, кромѣ непредѣльныхъ монобромидовъ (или углеводовъ),  
только непредѣльные третичные моноамины. Изслѣдованы дибромиды:  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCHBrCH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCBr}(\text{CH}_3)_2$ .

5) Дибромиды, у которыхъ атомы брома находятся въ положеніи  
1,4 или 1,5.

а) Если два атома брома находятся въ первичномъ положеніи,  
то получаются исключительно соли циклическихъ четвертичныхъ  
аммоніевъ. Изслѣдованъ дибромидъ:  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$ .

б) Если одинъ атомъ брома находится въ первичномъ положеніи,  
а другой во вторичномъ, то, кромѣ солей циклическихъ четвертич-  
ныхъ аммоніевъ, получаются въ очень незначительномъ количествѣ  
и непредѣльные моноамины. Изслѣдованы дибромиды:  $\text{CH}_3\text{CHBr}$ .  
 $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$ .

в) Если два атома брома находятся во вторичномъ положеніи,  
то, кромѣ солей циклическихъ четвертичныхъ аммоніевъ, получаются  
въ небольшомъ количествѣ непредѣльные монобромиды (и углево-  
дороды) и въ очень незначительномъ количествѣ непредѣльные  
третичные моноамины. Изслѣдованъ дибромидъ:  $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{CH}_2)_2$   
 $\text{CHBrCH}_3$ .

г) Если одинъ атомъ брома находится въ третичномъ поло-  
женіи, а другой или въ первичномъ, или во вторичномъ, то солей  
циклическихъ четвертичныхъ аммоніевъ получается очень немного,  
а преимущественно образуются непредѣльные монобромиды или  
углеводороды и непредѣльные третичные моноамины. Изслѣдованы  
дибромиды:  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}(\text{CH}_2)_3\text{CHBrCH}_3$ .

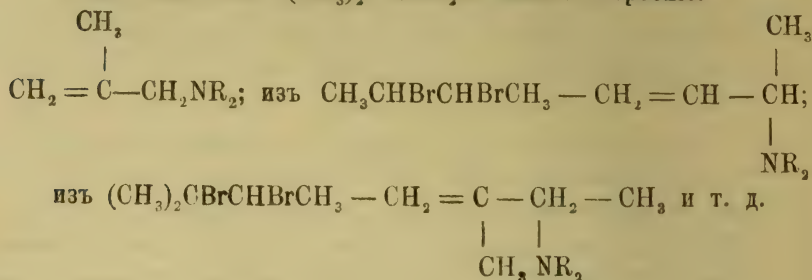
д) Если оба атома находятся въ третичномъ положеніи, то  
солей циклическихъ четвертичныхъ аммоніевъ совсѣмъ не обра-  
зуется, а получаются наряду съ ничтожнѣйшими количествами непре-  
дѣльнаго третичнаго амина только углеводородъ или непредѣльный  
монобромидъ. Изслѣдованъ дибромидъ:  $(\text{CH}_2)_2\text{CBr}(\text{CH}_2)_3\text{CBr}(\text{CH}_2)_2$ .

Что касается до химическаго строенія непредѣльныхъ группъ  
въ третичныхъ мономинахъ, полученныхъ изъ дибромидовъ, въ  
которыхъ 2 атома брома находятся при сосѣднихъ углеродныхъ  
атомахъ, то оказалось, что эти группы образовались изъ дибромидовъ  
черезъ замѣщеніе одного атома брома остаткомъ амина и  
черезъ выдѣленіе другаго атома брома въ видѣ бромистаго водо-



рода; при этомъ атомъ водорода берется не отъ наименѣе гидрогенизованнаго атома углерода, а отъ такого, который хотя и болѣе гидрогенизованъ, но не заключаетъ при себѣ остатка амина.

Такъ аминъ изъ  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$  имѣетъ строеніе:



### 167. О разложеніи азотистокислыхъ солей третичныхъ аминовъ. В. А. Солонинны.

(Получено 2-го ноября).

Было изслѣдовано въ этомъ отношеніи 40 различныхъ моно и диаминовъ. Во всѣхъ случаяхъ было обнаружено образованіе нитрозосоединеній вторичныхъ аминовъ. Правильности, которыя были здѣсь подмѣчены, слѣдующія:

1) На выходъ нитрозосоединенія очень вліяетъ энергичность амина; чѣмъ энергичнѣе аминъ, тѣмъ меньше получается нитрозосоединенія;

2) При аминахъ съ различными остатками замѣчается нитрозо-группой предпочтительно тотъ остатокъ, который легче входитъ въ соединеніе; такъ остатокъ норм. пропила  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$  легче вытѣсняется нитрозогруппой, чѣмъ остатокъ изопропила  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ . Кромѣ того, вліяетъ еще и количество остатковъ; такъ динорм. пропилизопропиламинъ даетъ почти исключительно нитрозосоединеніе изопропил-норм. пропиламина, а диизопропил-норм. пропиламинъ даетъ на ряду съ производнымъ диизопропиламина и производное изопропил-норм. пропиламина.

# 168. О разложеніи хлористоводородныхъ солей и гидратовъ окисей четвертичныхъ аммоніевъ.

*В. А. Солонины.*

(Получено 2-го ноября).

Было изслѣдовано больше 100 различныхъ соединеній. Правильности и явленія, которыя были тутъ замѣчены:

1) При разложеніи какъ хлористовод. солей, такъ и гидратовъ окисей четвертичныхъ аммоніевъ съ различными остатками предпочтительно выдѣляются тѣ остатки, которые легче входятъ въ соединеніе; изъ этого исключенія: а) остатокъ метиль, очень легко входящій въ соединеніе, очень трудно удаляется при разложеніи гидратовъ окисей, при разложеніи же HCl-солей относится нормально; б) чѣмъ легче соединенія остатковъ съ галондами разлагаются спиртовой щелочью съ выдѣленіемъ непредѣльныхъ соединеній, тѣмъ легче эти остатки удаляются при разложеніи соединеній четвертичныхъ аммоніевъ.

2) При разложеніи HCl-солей болѣе рѣзко подчеркивается предпочтительная легкость или трудность выдѣленія остатковъ.

3) При разложеніи нѣкоторыхъ гидратовъ окисей аммоніевъ съ непредѣльными остатками, а также и диаммоніевъ было обнаружено образованіе алдегидовъ. Такъ напр., при разложеніи четвертич. аммон. съ остаткомъ аллилъ и четв. диаммон. съ остаткомъ триметилень  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$  — былъ полученъ непредѣльный алдегидъ  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , который, очевидно, тождественъ съ продуктомъ, полученнымъ Кнорромъ и его учениками <sup>1)</sup> при перегонкѣ съ фдкимъ кали хлористаго диметилбистриметилендиаммина и ошибочно имъ принимаемымъ за диизоаллиловый эфиръ. При разложеніи  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 (\text{C}_2\text{H}_5)_6 (\text{OH})_2$  — было обнаружено образованіе уксуснаго алдегида и т. д.

4) При разложеніи гидратовъ окисей мною въ нѣкоторыхъ случаяхъ было обнаружено образованіе вторичныхъ аминовъ. Такъ напр., противно литературнымъ указаніямъ, гидратъ окиси тетрааллиламмонія даетъ при разложеніи почти исключительно диаллиламинъ.

При разложеніи  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{ONHCH}_2\text{CH}_2\text{NON}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{ONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NON}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  было обнаружено образованіе незначительныхъ количествъ въ первомъ случаѣ диэтиламина, а во второмъ дипропиламина.

<sup>1)</sup> В. В. 39, 1420.

## 169. О циклическихъ тіокетонахъ.

Н. А. Сперанскаго.

(Получено 5 октября).

По изслѣдованіямъ Мабери Смита въ нефти, содержащей сѣру, есть вещества тіофеннаго и тіоэфирнаго характера, сообщающія ей характерный болѣе или менѣе интенсивный запахъ. Имѣя въ виду, что въ составъ нефти входятъ циклическіе углеводороды (нафтенны) я задался цѣлью изслѣдовать нефть—не находятся ли въ ней соединенія сѣры, соотвѣтствующія циклическимъ тіокетонамъ, т. е. такимъ, гдѣ сѣра связана съ углеродомъ, находящимся въ кольцѣ. Предварительно я занялся полученіемъ такихъ веществъ въ чистомъ видѣ.

Полученіе этихъ веществъ въ чистомъ видѣ не представляетъ большой трудности. Реакція происходитъ такимъ образомъ, что въ нагрѣтый не ниже  $140^{\circ}$  циклическій кетонъ прибавляется порціями измельченный  $P_2S_3$ . Потомъ продуктъ реакція извлекается эфиромъ и подвергается перегонкѣ или въ пустотѣ или съ водянымъ паромъ. Вещества получаютъ окрашенными въ розовый цвѣтъ и обладающими непріятнымъ тошнотворнымъ запахомъ. При выпариваніи капли вещества на платиновой пластинкѣ распространяется специфическій запахъ керосиновыхъ заводовъ. Вещества съ спиртовымъ растворомъ сулемы даютъ кристаллическія сулемовыя соединенія. Рядъ такихъ веществъ я начну съ описанія тіоментона. Тіоментонъ получается при дѣйствіи  $P_2S_3$  на ментонъ. Жидкость розоваго цвѣта, кипитъ  $217^{\circ}$ — $220^{\circ}$  при обыкновенномъ давленіи; при сохраненіи на воздухѣ отчасти окисляется.

При реакціи получаютъ еще ментоль и сѣрнистый ментоль  $C_{20}H_{34}S$ , кристаллическое тѣло.

## 170. О новыхъ представителяхъ пентаметиленовыхъ углеводородовъ.

Н. Д. Зелинского.

(Получено 29 октября).

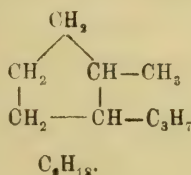
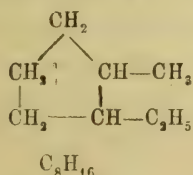
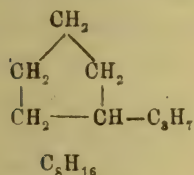
Въ послѣднее время мною синтезированы нѣсколько углеводородовъ въ ряду циклопентана: пропилциклопентанъ, метил-(1)-этил-(2)-циклопентанъ и метил-(1)-пропил-(2)-циклопентанъ. Ис-



ходнымъ матеріаломъ служилъ циклопентанонъ и метил-(1)-циклопентанонъ - (2). Черезъ соотвѣтствующіе третичные спирты, полученные при помощи магнійорганическихъ соединений (магній-хлорпропила и магнійіодетила), былъ совершенъ переходъ къ углеводородамъ. Свойства ихъ слѣдующія: пропилциклопентанъ ( $C_8H_{16}$ ) имѣетъ т. к.  $129,5^\circ - 130^\circ$  (съ погр.); уд. в.  $d_4^{20} = 0,7736$ ;  $n_{20^\circ} = 1,4255$ ;  $MR = 37,05$ ; теорія для  $C_8H_{16} - 36,82$ . Метил-(1)-метил-(2)-циклопентанъ кипитъ при  $124^\circ$  (съ погр.); уд. в. его  $d_4^{20} = 0,7736$ ;  $n_{20^\circ} = 1,4245$ ;  $MR = 36,97$ ; теорія  $C_8H_{16} - 36,82$

Метил-(1)-пропил-(2)-циклопентанъ обладаетъ т. к.  $147^\circ,5 - 148^\circ$  (съ погр.); уд. в.  $d_4^{20} = 0,7806$  и  $d_4^{19} = 0,7812$ ,  $n_{19^\circ} = 1,4297$ ;  $MR = 41,64$ ; теорія для  $C_9H_{18} - 41,43$ .

Всѣ углеводороды обладаютъ пріятнымъ, слегка сладковатымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ хорошо очищенныхъ нефтяныхъ легкихъ углеводородовъ. Строеніе ихъ:



**171. Данные по изомеризаціи непредѣльныхъ циклическихъ углеводородовъ общей формулы  $C_nH_{2n-2}$ . Н. Д. Зелинскаго и И. Ф. Гутта.**

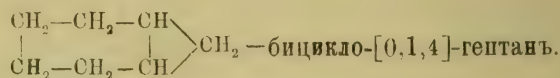
(Получено 29-го октября).

**Изомеризація въ ряду метилциклогексеновъ.**

Въ дополненіе къ тому, что было нами сообщено въ сентябрьскомъ протоколѣ, какъ краткое извлеченіе опытныхъ данныхъ, добытыхъ нами по вопросу объ изомеризаціи метиленициклогексана и отношеніи его къ углеводороду съ т. к.  $102,8^\circ - 103^\circ$  (съ погр.), образуемому дѣйствіемъ ѣдкой щелочи на іодидъ циклогексилкарбинола, приводимъ новыя данныя, опредѣляющія химическую природу послѣдняго углеводорода. Во-первыхъ, онъ не изомеризуется при нагрѣваніи въ запальной трубкѣ до  $300^\circ$ , какъ это имѣетъ мѣсто, по нашимъ наблюденіямъ <sup>1)</sup>, для углеводорода, получающагося

<sup>1)</sup> Протоколъ за сентябрь тек. года.

изъ циклогексенуксусной кислоты, что опредѣляетъ стойкость его сравнительно съ настоящимъ метиленициклогексаномъ (т. к.  $105^{\circ}$ — $106,5^{\circ}$  съ погр.), и во-вторыхъ, вышеупомянутый углеводородъ намъ удалось изомеризовать, переходя черезъ его дибромидъ, въ метиленициклогексанъ. Мы должны подчеркнуть, что реакція присоединенія брома къ углеводороду съ т. к.  $102,8^{\circ}$ — $103^{\circ}$  протекаетъ совсѣмъ не такъ, какъ это обычно имѣетъ мѣсто для непредѣльныхъ углеводородовъ, завѣдомо заключающихъ этиленную связь. Наряду съ дибромидомъ <sup>1)</sup> съ темп. кип.  $105^{\circ}$ — $107^{\circ}$  при 14 мм. и уд. в.  $d_0^{20} = 1,7140$  получается въ количествахъ не незначительныхъ и монобромидъ состава  $C_7H_{13}Br$  съ темп. кип.  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$  при 50 мм. и уд. в.  $d_4^{20} = 1,2654$ . Дѣйствуя на растворъ дибромиды въ абсолютномъ спиртѣ цинковой пылью, мы перешли, этой простой и гладкой протекающей реакціей, не къ исходному углеводороду, но продукту его изомеризаціи съ т. к.  $105,5^{\circ}$ — $106,5^{\circ}$  (съ погр.) и уд. в.  $d_4^{20} = 0,8038$ , т. е. данный углеводородъ, обладаетъ константами, совершенно совпадающими съ метиленициклогексаномъ (т. к.  $105,5^{\circ}$ — $106,5^{\circ}$  съ погр. и  $d_4^{20} = 0,8043$ ) изъ циклогексенуксусной кислоты, даже внѣшними своими признаками, напр. запахомъ, напоминающимъ предѣльные циклическіе углеводороды, рѣзко отличается отъ исходнаго углеводорода, имѣющаго запахъ слегка ароматическій. Такимъ образомъ, дибромидъ Фаворскаго и Боргмана не есть продуктъ прямого присоединенія брома къ углеводороду съ т. к.  $102,8^{\circ}$ — $103^{\circ}$ , а продуктъ болѣе глубокой изомеризаціи, и сдѣланное нами предположеніе о бициклическомъ характерѣ этого углеводорода <sup>2)</sup> оправдывается химическимъ его отношеніемъ. Мы придали ему строеніе:

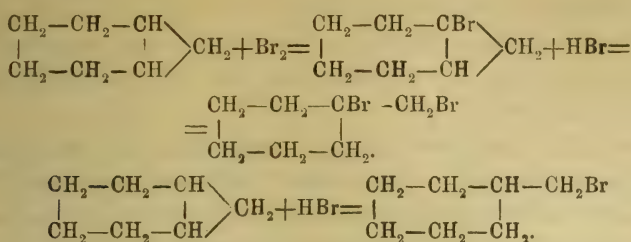


Такая бициклическая природа его вполне опредѣляетъ его отношеніе къ бромѣ и превращеніе, съ размыканіемъ триметиленоваго кольца, въ первично-третичный дибромидъ, отъ котораго мы перешли къ метиленициклогексану. При такомъ взглядѣ на строеніе нашего углеводорода, вполне объясняется образзаніе при дѣйствіи

<sup>1)</sup> Дибромидъ этотъ былъ въ рукахъ А. Е. Фаворскаго и студ. Боргмана, какъ это видно изъ замѣтки въ мартовскомъ протоколѣ по поводу нашего сообщенія.

<sup>2)</sup> Протоколъ за сентябрь с. года.

брома параллельно съ дибромидомъ и монобромидомъ. Механизмъ реакціи таковъ:



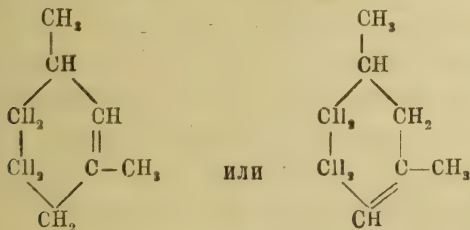
Что касается монобромидомъ, то онъ можетъ быть и вторичнымъ: достовѣрныхъ данныхъ объ этомъ у насъ пока не имѣется. Бициклическій характеръ даннаго углеводорода вполне объясняетъ и превращеніе его, подъ вліяніемъ нагрѣванія съ іодистоводороднымъ хинוליномъ, въ метил-(1)-циклогексенъ-(1,2) <sup>1)</sup> и окисленіе его перманганатомъ въ первичнотретичный гликоль.

Дальнѣйшее изученіе циклическихъ непредѣльныхъ углеводородовъ въ указанномъ направленіи продолжается.

## 172. О природѣ углеводорода $\text{C}_8\text{H}_{14}$ изъ диметил-(1,3)-циклогексанола-(3). Н. Д. Зелинскаго.

(Получено 29 октября).

Еще въ 1901 году этотъ углеводородъ былъ полученъ мной и И. А. Цѣликовымъ, и описаны его свойства. Позже я занимался выясненіемъ его строенія и убѣдился, окисливъ данный углеводородъ въ метил- $\delta$ -ацетилвалеріановую кислоту, что ему свойственно нижеслѣдующее строеніе:



Такъ какъ исходнымъ матеріаломъ для синтеза этого углеводорода

<sup>1)</sup> См. въ майскомъ протоколѣ сообщеніе А. Е. Фаворскаго объ изомеризаціи его «метиленициклогексана» въ метил-(1)-циклогексенъ-(1,2) подъ вліяніемъ іодистоводороднаго хинолина.



рода служить  $\beta$ -метилциклогексанолю изъ пулегона, то нашъ углеводородъ оптически дѣятеленъ и константы его таковы : т. к.  $127^{\circ}$ — $127,2^{\circ}$  (745 мм.) и  $[\alpha]_D = 95,81^{\circ}$ .

Отношеніе этого третичнаго углеводорода къ метил-(1)-метилен-(3)-циклогексану, а послѣдняго къ его бициклическому изомеру мною теперь изучается.

Дѣлаю это сообщеніе въ виду замѣтки А. Е. Фаворскаго въ майскомъ протоколѣ отъ 11 мая с. года о томъ, что углеводородъ съ т. к.  $121^{\circ}$ — $122,5^{\circ}$  подъ вліяніемъ нагрѣванія съ іодистоводороднымъ хинолиномъ превращается въ углеводородъ съ т. к.  $128^{\circ}$ — $128,5^{\circ}$ , который, какъ извѣстно, давно уже нами полученъ, и третичный характеръ котораго въ послѣднее время мною выясненъ.

### 173. Къ бензольной проблемѣ.

*И. И. Остромысленскаго.*

(Получено 29-го Октября).

Въ теоретической части авторъ приходитъ къ выводу, что строеніе бензола ближе всего отвѣчаетъ схемѣ Кекуле; слабымъ мѣстомъ этой схемы является, по мнѣнію автора, только лишь недостаточность изомерныхъ формъ при нѣкоторыхъ производныхъ бензола.

Экспериментальная сторона работы и посвящена розыску изомеровъ орто-производныхъ бензола, обусловливаемыхъ различнымъ распредѣленіемъ двойныхъ связей въ ядрѣ. По мнѣнію автора есть основанія предполагать, что два изолированныхъ имъ 2,4-динитрофенола представляютъ изъ себя изомеры этого типа.

Общимъ выводомъ экспериментальной части работы авторъ считаетъ, что наличность только трехъ изомеровъ при двузамѣщенныхъ бензола не можетъ считаться, какъ это было общепринято со времени работъ Ладенбурга (1879), точно установленной.

Послѣдняя часть работы составляетъ попытку подойти къ разрѣшенію бензольной проблемы кристаллографическимъ методомъ.

Однако недостаточность экспериментальныхъ данныхъ не позволила автору сдѣлать рѣшительный выводъ.

---

<sup>1)</sup> Отъ 11 мая, с. г.

С. А. Толкачевъ дѣлаетъ отъ имени авторовъ слѣдующія со-  
общенія:

### 174. Оптическое изслѣдованіе румынскихъ нефтей <sup>1)</sup>. М. А. Ракузина.

(Получено 22 октября).

При приблизительно одинаковыхъ условіяхъ залеганія (одинако-  
вые геологическія формаціи) румынскія нефти представляютъ не  
столь рѣзкую дифференціацію физическихъ свойствъ <sup>2)</sup>, какъ наши  
кавказскія нефти отъ легкой Сураханской до тяжелой Бинага-  
динской и т. п. Оптически изслѣдовано 6 нефтей изъ разныхъ  
формацій. Изученіемъ причины указаннаго явленія я въ настоя-  
щее время занятъ. Погонны нефти изъ *Кампины*, какъ на воз-  
духѣ, такъ и въ пустотѣ, обнаружили безспорное *правое вращеніе*,  
и дали съ *трихлоруксусной кислотой* холестериновыя реакціи.  
Реакціи эти шли только при нагреваніи и распространяются на  
фракціи выше лигроинова: цвѣта отъ блѣдно-розоваго до темно-ма-  
линоваго, и ясны даже черезъ нѣсколько дней. Работа продол-  
жается и сдѣлана въ Хим.-Бактер. Институтѣ Д-ра М. Б. Вермеля  
въ Москвѣ. Образцы любезно доставлены Д-ромъ С. Айзинма-  
номъ въ Кампинѣ, за что я ему премного благодаренъ. Подроб-  
ности въ отчетѣ.

### 175. Раздѣленіе ароматическихъ углеводовъ посредствомъ дробнаго осажденія изъ раство- ровъ въ спиртѣ. К. В. Харичкова.

(Получено 22 октября).

Чтобы методъ дробнаго осажденія, практическое примѣненіе  
котораго для раздѣленія различныхъ смѣсей органическихъ веществъ  
показано докладчикомъ въ примѣненіи къ раздѣленію жирныхъ  
кислотъ и углеводовъ, получилъ распространеніе, необходима  
выработка основаній, опредѣляющихъ выборъ растворителя и оса-  
дителя. Это обстоятельство опредѣляется особой постоянной, при-

<sup>1)</sup> Оптическое изслѣдованіе нефти я рѣшилъ провѣрить на возможно  
большемъ числѣ нефтей изъ различныхъ мѣсторожденій на землѣ, ибо во 1) я  
желаю убѣдиться, нѣтъ-ли общности въ матеріалахъ и условіяхъ нефтеобразо-  
ванія на землѣ и во 2) не найдется-ли *левыхъ нефтей*, какія видѣлъ безсмерт-  
ный Біо, или инактивныхъ нефтей, какъ это должно быть по теоріи оптически  
активныхъ веществъ: *пока я все вижу правыя нефти*.

<sup>2)</sup> На этотъ фактъ я уже указалъ въ Нефтяномъ Дѣлѣ за 1906 г.

мѣнительно къ извѣстной температурѣ, и называемой характеристическимъ коэффициентомъ. Принципъ раздѣленія не зависитъ отъ того, будутъ ли подвергаемыя фракціонированному осажденію смѣси состоятъ изъ жидкихъ или твердыхъ тѣлъ, но необходимо выбрать систему—комбинацію растворителя и осадителя. Методъ дробнаго осажденія можетъ служить для раздѣленія бензола и толуола холоднымъ способомъ, безъ дробной перегонки.

## 176. Случай окисленія первичнаго амина жирнаго ряда. *К. В. Харичкова.*

(Получено 25 октября).

Какъ извѣстно, азотистая кислота въ кислотъ растворѣ переводитъ амины первичнаго строенія въ спирты. При этомъ окисляется амидогруппа, но углеводородный остатокъ не измѣняется. Но замѣчается и другой ходъ окисленія, въ которомъ, кромѣ амидогруппы, принимаетъ участіе и смежный съ нею водородъ углеводороднаго остатка.

При перегонкѣ этиламина въ присутствіи окиси платины (опытъ лучше воспроизвести перегонкой этиламинового хлороплатината съ жидкимъ натромъ) наблюдается слѣдующее явленіе. Въ приемникѣ получается отгонъ, пахнущій уксуснымъ алдегидомъ и возстановляющій амміачный растворъ серебра. При выпариваніи съ хлористой платиной выдѣляется уголь и возстановляется платина, но хлороплатината не получается. Въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой получено ничтожное количество хлороплатината, не похожаго на этиламинový.

Очевидно, главная реакція здѣсь слѣдующая:



Вѣроятно, въ первую стадію образуется этиловый спиртъ.

Метиламинъ при этихъ условіяхъ тоже даетъ продукты, реагирующіе возстановительно.

Въ сообщеніи моемъ объ отношеніи аминовъ къ реактиву Несслера было упомянуто объ измѣненіи цвѣтовой реакціи послѣ обработки этиламина на холоду азотистой кислотой въ присутствіи сѣрной. Пропиламинъ не показываетъ этого измѣненія и даетъ меркураммоніевое соединеніе съ свойственнымъ ему коричневымъ оттенкомъ. Марганцовокислый калий въ щелочномъ растворѣ не измѣ-



няетъ реакціи этиламина, а въ кислотѣ дѣйствуетъ какъ азотистая кислота.

Исслѣдованіе продолжается.

**Протоколъ 125 засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія, Антропологии и Этнографіи, происходившаго 5-го октября 1906 г.**

За отсутствіемъ предсѣдателя и его товарища предсѣдательствуетъ А. Е. Чичибабинъ. Присутствуютъ 9 членовъ и 11 постоянныхъ. Читаются и утверждаются годичный отчетъ о дѣятельности Отдѣленія и протоколъ предыдущаго засѣданія. Въ члены отдѣленія избираются: В. К. Александрова, М. И. Жегалкина, окончившія Высшіе Женскіе Курсы, И. И. Остромысленскій, инженеръ-химикъ, и А. А. Титовъ.

Сообщеніе:

И. И. Остромысленскій: Къ теоріи бензола.

Секретарь Отдѣленія *Н. Курсановъ*.

Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

### **Фенилированные нафтенy.**

*(Статья вторая).*

### **О нѣкоторыхъ производныхъ фенилциклогексана.**

Н. Курсанова.

Ранѣе мною былъ указанъ способъ полученія фенилциклогексана  $C_6H_{11}-C_6H_5$  при помощи реакціи Фриделя и Крафтса изъ хлористаго циклогексила  $C_6H_{11}Cl$  и бензола <sup>1)</sup>. Молекула этого углеводорода состоитъ изъ связанныхъ между собой нафтеноваго и бензольнаго остатковъ; поэтому онъ долженъ дать два ряда производныхъ: замѣщенныхъ въ бензольномъ ядрѣ,—ароматическихъ и замѣщенныхъ въ нафтеновомъ ядрѣ,—по химическому характеру жирныхъ

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 33 (1901) 687.

Главнѣйшія ароматическія производныя фенилциклогексана уже были описаны мною ранѣе <sup>1)</sup>; въ настоящее время приготовлены нѣкоторыя замѣщенные въ нафеновомъ ядрѣ.

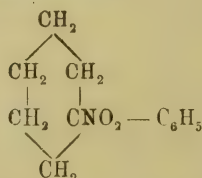
Матеріаломъ для настоящей работы служилъ чистый фенилциклогексанъ съ точк. кип.  $238^{\circ}$  —  $239^{\circ}$  при 747 мм., полученный дѣйствіемъ хлористаго алюминія на смѣсь хлористаго циклогексила (изъ нефти) и бензола.

#### Нитрование фенилциклогексана слабой азотной кислотой.

88 гр. фенилциклогексана были запаяны въ трубки съ азотной кислотой удѣльнаго вѣса 1,075 и нагрѣвались въ теченіе 24 часовъ до  $105^{\circ}$  —  $110^{\circ}$ . Въ каждую трубку было взято по 6 к. ст. углеводорода и по 30 к. ст. кислоты.

Образовавшійся тяжелый слой былъ извлеченъ эфиромъ, промытъ содой и водой и затѣмъ для отдѣленія вторичныхъ нитросоединеній обработанъ избыткомъ алкоголята натрія въ спиртовомъ растворѣ. При разбавленіи спиртового раствора водой выдѣлилось густое масло, представлявшее смѣсь третичнаго нитросоединенія и непронитровавшагося углеводорода. Оно было извлечено эфиромъ, высушено хлористымъ кальціемъ и эфиръ отогнанъ изъ водяной бани. Третичное нитросоединеніе было отдѣлено отъ углеводорода отгонкой послѣдняго подъ уменьшеннымъ давленіемъ; отгонка велась при 11 мм. изъ масляной бани и продолжалась до тѣхъ поръ, пока при температурѣ бани въ  $130^{\circ}$  углеводородъ болѣе не перегонялся. Оставшееся въ колбѣ нитросоединеніе не показывало реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ на первичныя и вторичныя нитросоединенія <sup>2)</sup>. При охлажденіи оно закристаллизовалось. Послѣдніе остатки углеводорода были отфильтрованы отъ кристалловъ подъ насосомъ; кристаллы отжаты между фильтровальной бумагой и перекристаллизованы изъ горячаго лигроина.

Третичный фенилнитроциклогексанъ



<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 33 (1901) 693.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 27 (1895) 453.

легко растворимъ въ спиртѣ и бензолѣ, нѣсколько труднѣе въ лигроиנѣ. Изъ горячаго лигроина кристаллизуется въ очень длинныхъ иглахъ. Изъ горячаго спирта кристаллизуется въ болѣе мелкихъ иглоочкахъ. Въ чистомъ видѣ плавится при  $54,5^{\circ}$ — $56^{\circ}$ .

## Анализы:

1. Вещества взято 0,2513 гр. Получено  $\text{CO}_2$ —0,6454 гр.  
 $\text{H}_2\text{O}$ —0,1670.
2. Вещества взято 0,2745 гр. Получено N—17,4 к. ст.  
при 740 мм. и  $20^{\circ}$ .

Найдено.		Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ .
I.	II.	
C 70,04%	—	70,19%
H 7,44%	—	7,37%
N —	7,06%	6,84%

Для выдѣленія вторичныхъ нитросоединеній къ щелочному водному раствору ихъ была прибавлена борная кислота въ избыткѣ и нѣтъмъ пропускалась угольная кислота до тѣхъ поръ, пока не прератилось выдѣленіе осадка. Выдѣлившіяся нитросоединенія были фильтрованы, они представляли твердое вещество съ небольшою примѣсью масла, которое было удалено отжиманіемъ кристалловъ на пористой фарфоровой тарелочкѣ. Перекристаллизованныя нѣсколько разъ изъ лигроина и горячаго спирта они плавилась при  $86^{\circ}$ — $89^{\circ}$  и вѣроятно представляли смѣсь изомерныхъ вторичныхъ нитросоединеній фенилциклогексана  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2$ — $\text{C}_6\text{H}_5$ .

## Анализъ:

Вещества взято 0,2346 гр. Получено N—14,6 к. ст.  
при 756 мм. и  $17^{\circ}$ .

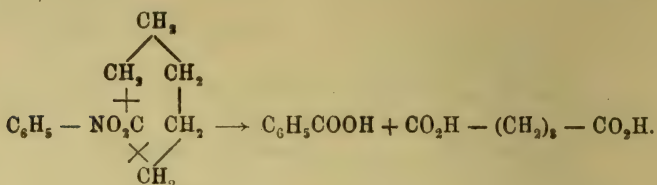
Найдено:	Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ :
N 7,18%	6,84%

Изъ 88 гр. взятаго для нитрованія фенилциклогексана обратно получено не вступившаго въ реакцію углеводорода 30 гр.; третичнаго нитросоединенія 14 гр., что составляетъ 12% противъ теоріи, и вторичныхъ нитросоединеній около 4 гр. Въ другомъ опытѣ нитрованія третичнаго нитросоединенія получено 16% теоретическаго количества.

При перегонкѣ азотной кислоты, служившей для нитрованія фенилциклогексана, первая порціи ея сильно пахнутъ синильной кислотой; присутствіе ея было константировано по реакціямъ образованія бер-



линской лазури и роданистаго аммонія <sup>1)</sup>. Изъ кристаллическихъ кислотъ, полученныхъ при нитрованіи, были выдѣлены бензойная, янтарная и небольшое количество кислоты глутаровой. Образованіе этихъ кислотъ отвѣчаетъ слѣдующей схемѣ окисленія третичнаго нитросоединенія:



Янтарная кислота могла получиться какъ продуктъ дальнѣйшаго окисленія кислоты глутаровой.

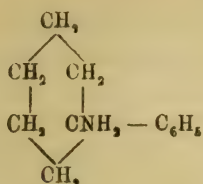
#### Возстановленіе третичнаго фенилнитроциклогексана.

Для полученія амина въ колбѣ на водяной банѣ было расплавлено 30 гр. чистаго третичнаго фенилнитроциклогексана и тщательно перемѣшано съ 80 гр. зерненаго олова. Къ смѣси приливалась крѣпкая соляная кислота. Реакція идетъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ, такъ что ее по временамъ приходилось умѣрять охлажденіемъ водой. Подъ конецъ, когда разогрѣваніе прекратилось, смѣсь нагрѣвалась на водяной банѣ, пока все олово не перешло въ растворъ. Изъ полученнаго кислаго раствора съ водянымъ паромъ было отогнано нѣсколько капель нейтральныхъ продуктовъ съ кетоннымъ запахомъ.

Полученный аминъ былъ выдѣленъ ѣдкимъ кали и отогнанъ съ перегрѣтымъ паромъ; перегонъ подкисленъ соляной кислотой и выпаренъ до суха на водяной банѣ. Для выдѣленія свободнаго амина сухая хлористоводородная соль, полученная въ количествѣ 24 гр., была смѣшана съ 20 гр. свѣже-сплавленнаго ѣдкаго кали въ по-

<sup>1)</sup> Синильная кислота позднѣе была обнаружена мною также при нитрованіи метилциклогексана  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ . Поэтому весьма вѣроятно, что образованіе ея въ большихъ или меньшихъ количествахъ при нитрованіи по способу М. И. Коновалова представляетъ общее правило.

рошкѣ; аминъ отогнанъ при 30—35 мм. и высушенъ ѣдкимъ кали. Такимъ образомъ очищенный третичный аминъ фенилциклогексана



при 66 мм. перегнался весь при 180,5°—182,5°.

#### Анализы:

- 1) вещества взято 0,2127 гр. Получено  $\text{CO}_2$ —0,6392 гр.,  $\text{H}_2\text{O}$ —0,1893 гр.
- 2) Вещества взято 0,2649 гр. Получено N—19,5 к. ст. при 744 мм. и 19°.

Найдено:

Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ :

I	II	
C 81,96%		82,20%
H 9,96%		9,78%
N —	8,28%	8,01%

Удельный въсь амина:  $d_0^\circ = 1,0246$ ;  $d_0^\circ = 1,0094$ .

Въсь воды при 0° = 3,9464 гр.

Въсь амина при 0° = 4,0435 гр.

Въсь амина при 20° = 3,9836 гр.

Изъ 36 гр. нитросоединенія амина получено 18 гр., что отвѣчаетъ 70% противъ теоріи.

Третичный аминъ фенилциклогексана представляетъ густую жидкость съ характернымъ запахомъ аминовъ, не растворимъ въ водѣ, но легко растворяется въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ и лигроинѣ. Притягиваетъ угольную кислоту изъ воздуха, образуя твердый карбонатъ. Съ кислотами даетъ хорошо кристаллизующіяся соли:

Хлористоводородная соль  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{HCl}$  изъ горячей воды получается въ крупныхъ игольчатыхъ кристаллахъ, плавящихся при 230°—230,5°.

Сѣрноокислая соль  $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  изъ горячей воды кристаллизуется въ мелкихъ иголочкахъ, плавящихся при 226°—227,5°.

Азотнокислая соль  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{HNO}_3$  изъ горячей воды кристаллизуется въ крупныхъ иглахъ. Плавится при 173° съ разложеніемъ.

Азотистокислая соль  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HNO}_2$  получена при смѣшеніи на холоду крѣпкихъ растворовъ азотистокислаго калия и

хлористоводородной соли амина въ видѣ зернистаго бѣлаго осадка. Отфильтрованная подъ насосомъ влажная соль при нагреваніи до  $70^{\circ}$ — $80^{\circ}$  разлагается.

Уксуснокислая соль  $C_{12}H_{15}NH_2 \cdot CH_3CO_2H$ . Получается изъ горячей воды въ иголочкахъ, плавящихся при  $154^{\circ}$ — $155,5^{\circ}$ .

Хлороплатинатъ  $(C_{12}H_{15}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Получается въ видѣ осадка при прибавленіи къ крѣпкому раствору хлористоводородной соли амина раствора хлорной платины. Кристаллизуется изъ горячей воды въ видѣ крупныхъ оранжевыхъ чешуекъ; плавится при  $177^{\circ}$ .

#### Анализъ:

Хлороплатината взято 0,1131 гр. Получено Pt — 0,0287 гр.

Найдено:

Вычислено для  $C_{24}H_{30}N_2PtCl_6$ :

Pt 25,38%

25,64

Соединеніе съ фенильнымъ горчичнымъ масломъ ( $C_6H_5NH \cdot CN \cdot NH \cdot C_6H_{10}C_6H_5$  — замѣщенная тіомочевина) получается при прибавленіи фенильнаго горчичнаго масла къ раствору амина въ лигроинѣ.

Спустя нѣкоторое время изъ раствора выпадаютъ бородавчатые кристаллы замѣщенной тіомочевины. Кристаллизуется изъ абсолютнаго спирта въ мелкихъ иголочкахъ съ т. пл.  $156^{\circ}$ . Почти не растворима въ петролейномъ эфирѣ.

#### Фенилциклогексаноль.

Для полученія алкоголя къ водному раствору 16 гр. хлористоводородной соли третичнаго фенилциклогексиламина  $C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2 \cdot HCl$  былъ прибавленъ растворъ 10 гр. азотистокислаго натрія; при этомъ выпадаетъ объемистый осадокъ азотистокислой соли амина, растворяющійся при слабомъ подогреваніи. Сначала реакція велась на водяной банѣ; когда выдѣленіе азота прекратилось, смѣсь около двухъ часовъ кипятилась на голомъ огнѣ. Образовавшійся при этомъ алкоголь былъ перегнанъ съ перегрѣтымъ паромъ, извлеченъ изъ перегона эфиромъ и эфиръ отогнанъ изъ водяной бани. Для омыленія могущаго образоваться при этой реакціи азотистаго эфира алкоголь около 1 часа кипятился съ 6 гр. ѣдкаго кали въ спиртовомъ растворѣ, затѣмъ былъ выдѣленъ изъ спиртоваго раствора водою, извлеченъ эфиромъ и эфирный растворъ высушенъ глауберовой солью. Послѣ отгонки эфира алкоголь фракціониро-

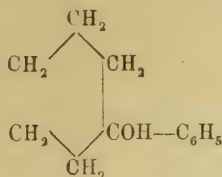


вался подъ уменьшеннымъ давленіемъ; при 28 мм. получены двѣ фракціи: до  $156,5^{\circ}$ —1 гр. и  $156,5^{\circ}$ — $158,5^{\circ}$ —10 гр.

Низшая фракція (до  $156,5^{\circ}$ ) энергично реагировала съ бромомъ и содержала непредѣльный углеводородъ ( $C_6H_5 \cdot C_6H_9?$ ), обычно образующійся при этой реакціи въ качествѣ побочнаго продукта.

Фракція  $156,5^{\circ}$ — $158,5^{\circ}$  закристаллизовалась.

Кристаллы были отжаты въ прессѣ между фильтровальной бумагой и перекристаллизованы изъ горячаго лигроина. Такимъ образомъ очищенный фенилциклогексанолъ



плавится при  $62^{\circ}$ — $63,5^{\circ}$ ; при охлажденіи снова застываетъ въ кристаллическую массу. При 20 мм. онъ кипитъ при  $151^{\circ}$ .

#### Анализы:

1) Вещества взято 0,1896 гр. Получено  $CO_2$ —0,5661 гр.,  $H_2O$ —0,1593 гр.

2) Вещества взято 0,2032 гр. Получено  $CO_2$ —0,6082 гр.,  $H_2O$ —0,1711 гр.

	Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{16}O$
I	II	
C 81,43%	81,63%	81,76%
H 9,40%	9,42%	9,16%

Фенилциклогексанолъ легко растворимъ въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ, хлороформѣ и лигроинѣ. При медленномъ испареніи лигроина можетъ быть полученъ въ очень крупныхъ кристаллахъ.

#### Кристаллографическое изслѣдованіе фенилциклогексанола.

Для кристаллографическаго изслѣдованія фенилциклогексанолъ былъ перекристаллизованъ изъ лигроина при комнатной температурѣ. Полученные такимъ образомъ кристаллы должны быть отнесены къ голоэдрическому классу моноклинической системы  $\lambda^2$  с п.

Наблюдались слѣдующія простыя формы:

$$\{ 100 \}, \{ 110 \}, \{ 011 \}, \{ 001 \} \text{ и } \{ 101 \}.$$

Подъ микроскопомъ грани кристалловъ оказываются неправильно исчерченными; поэтому онѣ даютъ неяркіе и неясные рефлексы.

Измѣреніе угловъ было сдѣлано на гониометръ Фюсса IVa. Результаты измѣренія сведены въ нижеслѣдующей таблицѣ:

	Среднее.	Колебанія.	k	n	Вычислено.	$\Delta$
* (001) : (100)	79°10'	79°6' — 79°52'	4	25	—	—
(001) : ( $\bar{1}01$ )	48°59,5'	48°30' — 48°33'	4	6	48°50,9'	+ 8,6'
( $\bar{1}01$ ) : (106)	51°43,5'	51°26' — 51°15'	4	6	51°50,1'	— 6,6'
* (100) : (110)	62°17'	62°1' — 62°57'	4	25	—	—
(110) : ( $\bar{1}10$ )	55°22'	55°1' — 55°57'	4	14	55°26'	— 4'
* (001) : (011)	61°15'	61°1' — 61°42'	4	28	—	—
(011) : (0 $\bar{1}1$ )	57°35,5'	57°5' — 57°54'	4	15	57°30'	+ 5,5'
( $\bar{1}01$ ) : (011)	71°25,5'	71°3' — 71°53'	4	17	71°32,9'	— 7,4'
( $\bar{1}01$ ) : ( $\bar{1}10$ )	73°16,2'	73°2' — 73°44'	4	13	73°17,9'	— 1,7'
(011) : (110)	35°14,8'	35°0' — 35°41'	4	32	35° 9,2'	+ 5,6'

Уголъ между пинакоидами (100) и (001) принять за уголъ  $\beta$ ; онъ равенъ 79°19'. Отношеніе кристаллическихъ осей  $a:b:c = 1,9033 : 1 : 1,8227$ .

Чертежъ кристалла представляетъ наиболѣе обычную комбинацію. Доматическая форма { 101 } развивается слабѣ другихъ простыхъ формъ и даетъ очень плохіе рефлексы; при измѣреніи угловъ въ большинствѣ случаевъ приходилось устанавливать эти плоскости по блеску. На нѣкоторыхъ кристаллахъ, на которыхъ зона [010] плохо развивается, простая форма { 101 } совсѣмъ отсутствуетъ. Въ этомъ случаѣ кристаллъ пріобрѣтаетъ другой видъ вслѣдствіе преобладающаго развитія { 011 } и {  $\bar{1}10$  }.

Фигуры вытравленія удалось получить на пинакоидѣ { 100 } опуская кристаллы на короткое время въ 45%—50% спиртъ. Какъ видно изъ чертежа, онѣ оказываются двусимметричными. Кристаллы фенилциклогексанола обладаютъ весьма совершенной спай-

ностью по (001). Она легко проявляется при ударѣ, а болѣе крупные кристаллы трескаются по этой плоскости при быстрыхъ переиѣнахъ температуры; для этого часто бываетъ достаточно Подержать кристаллъ въ рукахъ. Плоскости спайности даютъ хорошіе рефлексы.

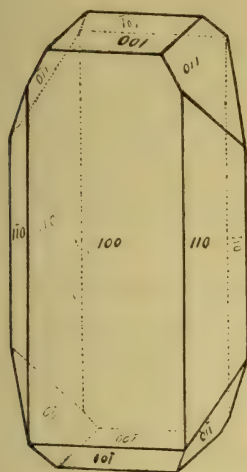


Рис. 1.

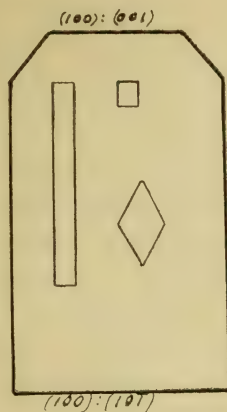


Рис. 2.

Оптическое изслѣдованіе въ бѣломъ свѣтѣ показало, что плоскость оптическихъ осей параллельна плоскости симметріи. Слѣдовательно ось  $y$  ( $\lambda^2$ ) совпадаетъ съ медіаной.

Кристаллографическое изслѣдованіе фенилциклогексанола сдѣлано въ Минералогическомъ Кабинетѣ Московскаго Университета. При этомъ я все время пользовался указаніями проф. В. И. Вернадскаго и С. П. Попова. Считаю пріятнымъ долгомъ выразить имъ свою глубокую признательность.



Изъ химической лабораторіи Московскаго Университета.

## Фенилированные нафтенy

Статья третья.

### Объ углеводородахъ $C_{13}H_{18}$ .

Н. Курсанова.

На примѣрѣ фенилциклогексана ( $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$ ) <sup>1)</sup> мною былъ изслѣдованъ простѣйшій случай примѣненія реакціи Фриделя и Крафта къ циклическимъ галоидопроизводнымъ. Въ настоящее время съ цѣлью ближайшаго изслѣдованія этой реакціи она примѣнена къ синтезу толилциклогексановъ  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$  изъ хлорциклогексана  $C_6H_{11}Cl$  и толуола, т. е. былъ взятъ такой случай, когда по аналогіи съ жирными хлоридами можно было ожидать образованія нѣсколькихъ изомеровъ.

Исходнымъ матеріаломъ для настоящей работы служилъ циклогексанъ  $C_6H_{12}$  съ точк. кип.  $80^\circ - 82^\circ$ , выдѣленный изъ кавказской нефти. Обычно охлажденіе этого углеводорода ведется въ дрекселевскихъ стеклянкахъ надъ слоемъ воды <sup>2)</sup>; но при этомъ не выгодно брать въ реакцію большія количества углеводорода, такъ какъ тогда образуется много полихлоридовъ, и выходы монохло-

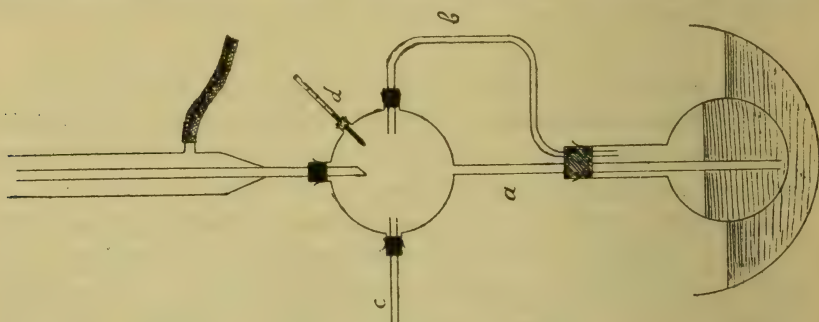


Рис. 1.

рида соотвѣтственно понижаются. Оказалось болѣе удобнымъ производить охлажденіе, располагая опытъ такимъ образомъ, чтобы монохлоридъ по мѣрѣ образованія удалялся изъ сферы дѣйствія хлора, чѣмъ устраняется возможность его дальнѣйшаго охлаждения въ полихлориды. Для этой цѣли можетъ служить весьма простой приборъ (рис. 1). Онъ состоитъ изъ стекляннаго шара съ тремя горлами въ 11—

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 33 (1901), 687.

<sup>2)</sup> В. В. Марковниковъ, Ж. Р. Х. О. 30 (1898), 84, 158.

12 ст. въ діаметрѣ, къ нижней части котораго припаяна трубка (а) въ 50—60 ст. длины. Углеводородъ наливается въ колбу, заткнутую пробкой съ двумя отверстиями; въ одно изъ нихъ проходитъ трубка (а) почти до дна колбы; въ другое—изогнутая трубка (b), нижній конецъ которой оканчивается тотчасъ подъ пробкой, а верхній при помощи пробки вставляется въ боковое горло шара. Въ другое боковое горло входитъ трубка (с) для хлора; верхнее горло соединяется съ очень большимъ обратно поставленнымъ холодильникомъ. У шара можетъ быть еще четвертое горло (d) для термометра. Колба съ углеводородомъ нагревается въ масляной банѣ, при чемъ пары углеводорода, поднимаясь по изогнутой трубкѣ (b) въ шаръ, встрѣчаются здѣсь съ токомъ хлора, входящимъ по другой трубкѣ (с). Образующійся хлоридъ сгущается въ жидкость и стекаетъ по припаянной къ шару трубкѣ (а) обратно въ колбу. Не вступившій въ реакцію углеводородъ охлаждается въ холодильнике. По мѣрѣ образованія хлорида температура кипѣнія жидкости повышается; соотвѣтственно этому температура масляной бани регулируется такъ, чтобы все время изъ холодильника углеводородъ стекалъ въ значительномъ количествѣ. Охлореніе заканчивалось, когда при температурѣ бани въ  $140^{\circ}$ — $145^{\circ}$  углеводородъ не достигалъ шара и изъ холодильника ничего болѣе не стекало. Во избѣжаніе вспышекъ реакцію нужно вести на разсѣянномъ свѣтѣ. При охлореніи 520 гр. циклогексана обратно получено углеводорода, годнаго для новаго охлоренія, 137 гр.; чистаго хлорциклогексана  $C_6H_{11}Cl$ —403 гр., что составляетъ 55% противъ теоріи относительно взятаго въ реакцію и 74% относительно вступившаго въ реакцію углеводорода; высококипящихъ продуктовъ получено 42 гр. Во второмъ опытѣ изъ 1000 гр. циклогексана обратно получено углеводорода 217 гр.; чистаго хлорциклогексана 765 гр., что отвѣчаетъ 69% противъ теоріи относительно вступившаго въ реакцію углеводорода. Такимъ образомъ описанный способъ охлоренія, позволяя вести реакцію въ большихъ размѣрахъ, вмѣстѣ съ тѣмъ даетъ гораздо лучшіе выходы монохлорида, чѣмъ охлореніе въ дрекселевскихъ стеклянкахъ.

Для полученія толилциклогексановъ было взято 100 гр. хлорциклогексана  $C_6H_{11}Cl$  съ точк. кип.  $141^{\circ}$ — $142^{\circ}$  при 746 мм. и 300 гр. чистаго толуола. Къ смѣси при охлажденіи водой со свѣтомъ прибавлено 4 гр. растертаго въ порошокъ хлористаго алюминія. Когда выдѣленіе соляной кислоты стало менѣе энергично,

сосудъ оставленъ при комнатной температурѣ до тѣхъ поръ, пока реакція не кончилась. Всего реакція шла около  $\frac{3}{4}$  часа. Полученный продуктъ былъ вылить въ ледъ, промыть ѣдкимъ натромъ и водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Послѣ нѣсколькихъ перегонокъ съ дефлегматоромъ при 749 мм. были выдѣлены слѣдующія фракціи:

1 . . .	110° — 113° —	211 гр.
2 . . .	113° — 250° —	20 »
3 . . .	250° — 265° —	97 »
4 . . .	265° — 300° —	4 »
5 . . .	Смолообразный остатокъ въ колбѣ, кипящій выше 300° — 16 гр.	

Первая фракція представляетъ избытокъ взятаго въ реакцію толуола. Вторая состоитъ изъ толуола съ примѣсью третьей фракціи. Фракція 250°—265° отвѣчаетъ толилциклогексанамъ. Четвертая фракція и некристаллизующійся смолообразный остатокъ состоятъ изъ обычныхъ при этой реакціи высокомолекулярныхъ продуктовъ. Изъ полученной смѣси изомерныхъ толилциклогексановъ выдѣлить отдѣльные индивидуумы при помощи фракціонировки не оказалось возможнымъ; поэтому были предприняты опыты ихъ раздѣленія путемъ превращенія въ другія соединенія.

#### Сульфированіе циклогексановъ.

Къ 86 гр. фракціи 250°—265° при постоянномъ взбалтываніи постепенно приливалась сѣрная кислота удѣльнаго вѣса 1,84 въ количествѣ 130 к. ст. Первое время реакція идетъ съ замѣтнымъ разогрѣваніемъ, поэтому сосудъ охлаждался холодной водой. Когда разогрѣваніе прекратилось, смѣсь около часа взбалтывалась сначала при обыкновенной температурѣ, а подъ конецъ—при подогрѣваніи до 38°. Получившіяся при этомъ сульфокислоты представляли густое бурое масло, нерастворимое въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и всплывающее надъ ней въ видѣ слоя. Для отдѣленія отъ сѣрной кислоты онѣ были извлечены хлороформомъ. Изъ хлороформеннаго раствора сульфокислотъ во избѣжаніе разложенія растворитель былъ удаленъ испареніемъ при обыкновенной температурѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Выдѣленные такимъ образомъ сульфокислоты не кристаллизуются даже при охлажденіи въ смѣси смѣга съ солью; онѣ легко растворяются въ водѣ, хлороформѣ, спиртѣ и эфирѣ, трудно



въ бензолѣ и нерастворимы въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и лигроиинѣ. Изъ раствора въ хлороформѣ лигроиинъ осаждаетъ ихъ въ видѣ масла. Соли этихъ сульфокислотъ дурно кристаллизуются и поэтому попытка раздѣлить ихъ дробной кристаллизаціей была оставлена. Послѣ предварительныхъ опытовъ наиболѣе удобными для раздѣленія оказались натріевыя соли: всѣ онѣ кромѣ одной, хотя трудно, но растворяются въ кипящемъ бензолѣ, что даетъ возможность выдѣлить нерастворимую соль въ чистомъ видѣ. Натріевыя соли были приготовлены тщательной нейтрализаціей кислотъ содой. При выпариваніи раствора на водяной банѣ получилась вязкая масса, которая послѣ высушиванія при  $100^{\circ}$  затвердѣла. Она была растерта въ порошокъ и окончательно высушена при  $100^{\circ}$ — $105^{\circ}$ . Изъ 86 гр. углеводовъ всего получено 144 гр. натріевой соли сульфокислоты. Такимъ образомъ приготовленныя натріевыя соли обрабатывались большимъ количествомъ кипящаго бензола до тѣхъ поръ, пока не были извлечены всѣ растворимыя въ бензолѣ соли. Не растворившійся въ бензолѣ остатокъ представлялъ бѣлый порошокъ; его получено 36 гр. При ближайшемъ изслѣдованіи оказалось, что онъ содержитъ значительное количество сѣрнатріевой соли, образовавшейся насчетъ примѣси сѣрной кислоты къ сульфокислотамъ. Для отдѣленія отъ сѣрнокислаго натрія соль была растворена въ кипящемъ спиртѣ и затѣмъ перекристаллизована нѣсколько разъ изъ горячаго 50% спирта. Нерастворимой въ кипящемъ бензолѣ натріевой соли сульфокислоты въ чистомъ видѣ получено 14,3 гр. Она трудно растворяется въ абсолютномъ спиртѣ и въ водѣ, довольно легко въ 50% спирта. Изъ горячихъ растворовъ кристаллизуется въ чешуйкахъ. Опредѣленіе сѣры дало слѣдующіе результаты:

изъ 0,4723 гр. соли получено 0,3910 гр. $BaSO_4$	
Найдено:	Вычислено для $C_{13}H_{17}SO_2Na$ :
S 11,37%	11,61%

Ниже будетъ показано, что соль эта при нагрѣваніи съ соляной кислотой даетъ метатолилциклогексанъ  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ; этимъ опредѣляется ея строеніе какъ натріевой соли сульфокислоты метатолилциклогексана



Растворимыя въ кипящемъ бензолѣ натріевыя соли сульфокислотъ послѣ отгонки бензола были получены въ видѣ прозрачной вязкой смолы, не кристаллизующейся ни при какихъ условіяхъ.

Высушенные при  $100^{\circ}$  онъ затвердѣли въ желтую стекловидную массу, которая при продолжительномъ стояніи въ вакуумъ-эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой трескается и разсыпается въ порошокъ. Изъ 86 гр. углеводовъ этихъ солей получено 99 гр. Онъ легко растворяется въ водѣ, трудно въ кипящемъ бензолѣ и почти нерастворимъ въ холодномъ бензолѣ; при охлажденіи бензольнаго раствора выпадаютъ въ видѣ мало подвижнаго желтоватаго сиропа.

### Метатолилциклогексанъ.

9,8 гр. нерастворимой въ кипящемъ бензолѣ натріевой соли сульфокислоты были запаяны въ трубку съ 47 к. ст. дымящей соляной кислоты и нагревались въ теченіе 10 ч. до  $150^{\circ}$  —  $160^{\circ}$ . Образовавшийся при этомъ углеводородъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, промытъ ѣдкимъ кали и водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Послѣ кипяченія надъ металлическимъ натріемъ онъ весь въ количествѣ 5,5 гр. перегнался при  $257^{\circ}$ — $257,3^{\circ}$  при 754 мм.

### Анализъ:

Углеводорода взято 0,1880 гр. Получено  $\text{CO}_2$ —0,6160 гр.,  $\text{H}_2\text{O}$ —0,1769 гр.

	Найдено:	Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ :
C	89,36%	89,58%
H	10,53%	10,42%

### Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ воды при  $0^{\circ}$  = 3,9464 гр.

Вѣсъ углеводорода при  $0^{\circ}$  = 3,7467 гр.

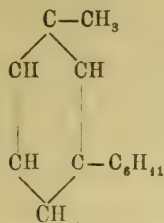
Вѣсъ углеводорода при  $20^{\circ}$  = 3,6905 гр.

$d_0'' = 0,9494$ ;  $d_0^{20} = 0,9352$ .

Показатель преломленія  $n_{18} = 1,5236$ ;  $d_4^{18} = 0,9365$  (вѣсъ воды при  $4^{\circ}$  = 3,9469 гр. вѣсъ углеводорода при  $18^{\circ}$  = 3,6962 гр.). Отсюда по формулѣ  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$  молекулярное свѣтопреломленіе = 56,86. Вычислено по теоріи для  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  — 56,55.

Чтобы установить строеніе этого толилциклогексана онъ былъ подвергнутъ окисленію слабой азотной кислотой. 0,9 гр. углеводорода были запаяны въ трубку съ 35 к. ст. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,080 и нагревались въ теченіе 19 часовъ до  $115^{\circ}$ — $125^{\circ}$ . Получившаяся при этомъ кристаллическая кислота была отдѣлена отъ азотной кислоты, растворена въ содѣ и полученный растворъ

профильтрованъ. При подкисленіи раствора соляной кислотой кристаллическая кислота выдѣляется въ чистомъ видѣ. Она очень трудно растворима въ водѣ, легче въ алкогольѣ. Изъ кипящей воды кристаллизуется въ мелкихъ иголочкахъ. Даетъ легко растворимую баріевую соль. Плавится выше  $300^{\circ}$ ; при охлажденіи снова застываетъ въ кристаллическую массу. Такимъ образомъ эта кислота по всѣмъ свойствамъ оказалось тождественной съ кислотой изофталевой; слѣдовательно углеводородъ съ т. к.  $257^{\circ}$ — $257,3^{\circ}$  есть метатолил-циклогексанъ:



m-Толилциклогексанъ представляетъ жидкость съ ароматическимъ запахомъ. Въ смѣси твердой угольной кислоты съ эфиромъ онъ застываетъ въ стекловидную массу, но не кристаллизуется. Растворяется въ крѣпкой сѣрной и въ дымящей азотной кислотѣ. Медленно реагируетъ съ бромомъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода. При взбалтываніи со щелочнымъ растворомъ марганцовокислаго калия медленно окисляется.

Хлорангидриды, амиды и анилиды сульфокислотъ.

Растворимыя въ кипящемъ бензолѣ некристаллическія натріевыя соли сульфокислотъ при нагреваніи съ соляной кислотой не дали однороднаго продукта. 13 гр. солей были запаяны въ трубку съ 50 к. ст. крѣпкой соляной кислоты и нагревались въ теченіе 12 часовъ до  $160^{\circ}$ — $190^{\circ}$ ; полученное масло отогнано съ водянымъ паромъ и высушено; послѣ кипяченія надъ металлическимъ натріемъ оно перегналось въ предѣлахъ  $11^{\circ}$  ( $250^{\circ}$ — $261^{\circ}$  при 761 мм.). Слѣдовательно эти соли представляютъ смѣсь, отвѣчающую нѣсколькимъ углеводородамъ. Для раздѣленія сульфокислоты были подвергнуты новымъ превращеніямъ. Сначала онѣ были переведены въ хлорангидриды сульфокислотъ слѣдующимъ образомъ: въ колбу, защищенную отъ влажности хлорокальціевой трубкой, было помещено 90 гр. некристаллическихъ солей, высушенныхъ при  $100^{\circ}$  и



къ нимъ постепенно прибавлено 80 гр. пятихлористаго фосфора. Реакція сопровождается значительнымъ разогрѣваніемъ; когда разогрѣваніе прекратилось, смѣсь нагрѣвалась въ теченіе 4 часовъ на водяной банѣ. Получившаяся при этомъ густая жидкость для разложенія галоидныхъ соединеній фосфора взбалтывалась въ теченіе часа съ большимъ количествомъ воды со льдомъ; затѣмъ хлорангидриды были извлечены эфиромъ, высушены хлористымъ кальціемъ и эфиръ отогнанъ изъ водяной бани. Такимъ образомъ приготовленные въ количествѣ 82 гр. хлорангидриды сульфокислотъ  $R \cdot SO_2Cl$  представляютъ густую бурю смолу съ характернымъ для этихъ соединеній запахомъ. При охлажденіи въ смѣси свѣга съ солью они густѣютъ, но не кристаллизуются. Точно также густую некристаллизующуюся жидкость представляютъ и амиды этихъ сульфокислотъ  $R \cdot SO_2NH_2$ , полученные при пропусканіи газообразнаго амміака въ бензольный растворъ хлорангидридовъ.

Одну изъ сульфокислотъ оказалось возможнымъ выдѣлить въ видѣ анилида. Для полученія анилидовъ было взято 80 гр. вышеописанныхъ хлорангидридовъ сульфокислотъ и къ нимъ приливался при постоянномъ помѣшиваніи анилинъ въ количествѣ въ два раза большемъ противъ теоріи. Реакція идетъ съ сильнымъ разогрѣваніемъ; подъ конецъ смѣсь перемѣшивалась нѣкоторое время при нагрѣваніи на водяной банѣ. Получившаяся густая бурая кашица для удаленія избытка взятаго въ реакцію анилина была разбавлена эфиромъ и обработана слабой соляной кислотой. При этомъ осталось значительное количество нерастворившагося въ эфирѣ бѣлаго порошка, который при ближайшемъ изслѣдованіи оказался анилидомъ сульфокислоты. Онъ былъ отфильтрованъ подъ насосомъ и промытъ на фильтрѣ эфиромъ. Сильно окрашенный эфирный растворъ, отдѣленный отъ соляной кислоты, былъ промытъ водой, высушенъ и обезцвѣченъ кипяченіемъ съ животнымъ углемъ. Послѣ отгонки эфира осталось густая вязкая масса, представлявшая смѣсь твердаго анилида и смолообразныхъ анилидовъ. При кипяченіи съ 1200 к. ст. петролейнаго эфира всѣ смолообразные анилиды растворились; остался нераствореннымъ анилидъ въ видѣ бѣлаго порошка, который былъ отфильтрованъ. При медленномъ испареніи профильтрованнаго раствора выдѣлилось еще небольшое количество твердаго анилида. Такимъ образомъ всего было получено 21 гр. твердаго анилида. Перекристаллизованный изъ горячаго спирта онъ плавился при  $186,5^\circ - 187,5^\circ$ .

## Анализы:

I Вещества взято 0,2998 гр. Получено N—11,7 к. ст. при 763 мм. и 15°.

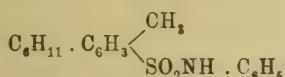
II Вещества взято 0,3778 гр. Получено N—14,6 к. ст. при 748 мм. и 20°.

Найдено:

Вычислено для  $C_{13}H_{18}SO_2N$ :

	I	II	
N	4,59%	4,35%	4,26%

Этотъ анилидъ трудно растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ, легче въ хлороформѣ и почти нерастворимъ въ петролейномъ эфирѣ. При медленномъ испареніи спиртового раствора получается въ крупныхъ шестигранныхъ призматическихъ кристаллахъ. Ниже будетъ показано, что при нагрѣваніи анилида съ соляной кислотой получается паратолилциклогексанъ; этимъ опредѣляется его строение какъ анилида сульфокислоты паратолилциклогексана:



Смолообразные анилиды, оставшіеся послѣ отдѣленія кристаллическаго растворенными въ петролейномъ эфирѣ, по удаленіи растворителя получаютъ въ видѣ густого, слегка окрашеннаго сиропа, не кристаллизующагося ни при какихъ условіяхъ. Они легко растворяются въ эфирѣ и спиртѣ, труднѣе въ петролейномъ эфирѣ.

## Паратолилциклогексанъ.

Для полученія углеводорода 9,1 гр. анилида съ т. пл. 186,5°—187,5° были запаяны въ трубку съ 48 к. ст. дымящей соляной кислоты и нагрѣвались въ теченіе 14 часовъ до 175°—185°. Образовавшійся углеводородъ былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, промытъ ѣдкимъ кали и водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Послѣ кипяченія съ металлическимъ натріемъ онъ весь перегнался при 259,8°—260° при 750 мм.

## Анализы:

I Вещества взято 0,1708 гр. Получено:  $CO_2$ —0,5588 гр.;  $H_2O$ —0,1610 гр.II Вещества взято 0,1722 гр. Получено:  $CO_2$ —0,5641 гр.;  $H_2O$ —0,1623 гр.

Найдено:

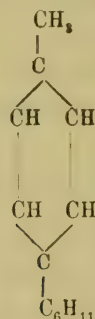
Вычислено для  $C_{13}H_{18}$ :

	I	II	
C	89,23%	89,34%	89,58%
H	10,55%	10,55%	10,42%

## Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ воды при  $0^{\circ}=1,0565$  гр.Вѣсъ углеводорода при  $0^{\circ}=1,0030$  гр.Вѣсъ углеводорода при  $20^{\circ}=0,9879$  гр. $d_0^0=0,9494$ ;  $d_0^{20}=0,9351$ .Показатель преломленія  $n_{18}=1,5232$ ;  $d_4^{18}=0,9365$ .(Вѣсъ воды при  $4^{\circ}=1,0556$  гр. Вѣсъ углеводорода при  $18^{\circ}=0,9894$  гр.).

Отсюда молекулярное свѣтопреломленіе  $MR=56,82$ . Вычислено по теоріи для  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3=56,55$ . Изъ 9,1 гр. анилида углеводорода получено 4,3 гр. Строеніе его установлено окисленіемъ слабой азотной кислотой. 0,8 гр. углеводорода были запаяны въ трубку съ 30 к. ст. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,080 и нагрѣвались 19 часовъ до  $115^{\circ}-125^{\circ}$ . Получившаяся при этомъ твердая кислота была отдѣлена отъ азотной кислоты, растворена въ содѣ и профильтрована. При подкисленіи раствора соляной кислотой она выпадаетъ въ видѣ бѣлаго порошка, почти нерастворимаго въ кипящей водѣ и очень трудно растворимаго въ кипящемъ спиртѣ; даетъ нерастворимую баріевую соль; при нагрѣваніи до  $360^{\circ}$  не плавится. Слѣдовательно эта кислота терефталевая и углеводородъ съ т. к.  $259,8^{\circ}-260^{\circ}$  есть паратолилциклогексанъ:



*n*-Толилциклогексанъ представляетъ жидкость, по запаху почти неотличимую отъ *m*-толилциклогексана. При охлажденіи смѣсью твердой угольной кислоты съ эфиромъ застываетъ въ кристаллическую массу. Также какъ метатолилциклогексанъ растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и въ дымящей азотной, медленно реагируетъ съ бромомъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода и медленно окисляется щелочнымъ растворомъ марганцовокислаго калия.



## Углеводороды изъ смолообразныхъ анилидовъ сульфокислотъ.

Смолообразные анилиды сульфокислотъ послѣ отдѣленія кристаллическаго очищались слѣдующимъ образомъ: часть петролейнаго эфира, въ которомъ они были растворены, была отогнана. При охлажденіи раствора выдѣлилась желтая смола; она могла содержать примѣсь кристаллическаго анилида и потому была отброшена. Оставшійся растворъ по отстаиваніи былъ слитъ со смолью, петролейный эфиръ отогнанъ, и слѣды его удалены продолжительнымъ нагреваніемъ на водяной банѣ. 14 гр. такимъ образомъ очищенныхъ смолообразныхъ анилидовъ были запаяны въ двѣ трубки съ 60 к. ст. дымящей соляной кислоты и нагревались 18 часовъ до  $180^{\circ}$ — $190^{\circ}$ . Полученные углеводороды послѣ отгонки съ водянымъ паромъ и кипяченія надъ металлическимъ натріемъ перегнались въ широкихъ предѣлахъ отъ  $245^{\circ}$  до  $262^{\circ}$  и представляли смѣсь, въ составъ которой вошли всѣ углеводороды, образовавшіеся насчетъ примѣси къ исходному хлорциклогексану другихъ хлоридовъ. Примѣсь эту, какъ извѣстно, составляютъ преимущественно хлориды жирнаго ряда: слѣдовательно полученная смѣсь углеводородовъ состоитъ главнымъ образомъ изъ бензоловъ, замѣщенныхъ жирными радикалами. Кромѣ того въ составъ ея могли войти: въ ничтожномъ количествѣ паратолилциклогексанъ, такъ какъ кристаллическій анилидъ, ему отвѣчающій, въ видѣ незначительной примѣси могъ остаться въ растворѣ вмѣстѣ со смолообразными анилидами, и ортотолилциклогексанъ, если онъ при этой реакціи получается.

Такимъ образомъ при дѣйствіи хлористаго алюминія на смѣсь хлорциклогексана и толуола изъ продуктовъ реакціи выдѣлены мета- и паратолилциклогексанъ. Что же касается орто-изомера, то добытыя данныя недостаточны, чтобы рѣшить вопросъ, получается ли онъ при этой реакціи. Слѣдуетъ замѣтить, что при синтезахъ Фриделя и Крафта съ жирными хлоридами обычно орто-изомеры получаютъ лишь въ ничтожныхъ количествахъ <sup>1)</sup>.

## 1,3 Метилциклогексилбензолъ.

Третій изомеръ фенилированныхъ нафтеновъ состава  $C_{13}H_{18}$ , 1,3 метилциклогексилбензолъ, былъ полученъ при помощи той же

<sup>1)</sup> Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen. K. Elbs. (1891) Band II. 144.

реакціи изъ хлористаго метилциклогексила  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}$  и бензола. Исходнымъ матеріаломъ служилъ  $\beta$ -метилциклогексанолъ  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$  (отъ Шиммеля). Для полученія хлорида онъ былъ запаянъ въ трубки съ пятю объемами дымящей соляной кислоты и нагрѣвался въ теченіе 24 часовъ до  $100^\circ$ . В. В. Марковниковъ <sup>1)</sup> показалъ, что образующійся при этомъ хлоридъ состоитъ изъ смѣси по крайней мѣрѣ двухъ изомеровъ: неустойчиваго, разлагающагося при кипяченіи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкой щелочи, и устойчиваго, на который ѣдкія щелочи не дѣйствуютъ. Устойчивый метилциклогексилхлоридъ былъ полученъ слѣдующимъ образомъ: 155 гр. сырого хлорида 10 часовъ кипятились въ соляной банѣ съ 160 гр. ѣдкаго кали въ спиртовомъ растворѣ. Продуктъ реакціи былъ выдѣленъ водой, промытъ и высушенъ, при фракціонировкѣ съ дефлегматоромъ онъ раздѣлился на двѣ фракціи: на метилциклогексенъ  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_9$  и на оптически недѣятельный устойчивый хлоридъ съ т. к.  $160,5^\circ$ — $161^\circ$  при 751 мм. Изъ 155 гр. сырого хлорида его получено 52 гр.

Къ смѣси 40 гр. устойчиваго метилциклогексилхлорида и 75 гр бензола было прибавлено небольшое количество хлористаго алюминія въ порошокѣ. Сначала реакція велась при  $0^\circ$ ; подъ конецъ, когда выдѣленіе соляной кислоты ослабѣло, смѣсь нѣкоторое время стояла при комнатной температурѣ. Полученный продуктъ вылить въ ледъ, промытъ ѣдкимъ кали и водой и высушенъ. При фракціонировкѣ сначала отогнался избытокъ взятаго въ реакцію бензола  $80^\circ$ — $84^\circ$ ; затѣмъ перегналось небольшое количество вещества въ предѣлахъ отъ  $84^\circ$  до  $248,5^\circ$ , представляющее промежуточную фракцію; главная фракція, отвѣчающая метилциклогексилбензолу, кипѣла при  $248,5^\circ$ — $249,5^\circ$  (728 мм.). Кромѣ того получилось значительное количество обычныхъ при этой реакціи высоко-кипящихъ продуктовъ, частью перегнавшихся отъ  $249,5^\circ$  до  $290^\circ$  въ видѣ густого некристаллизующагося масла. Въ колбѣ остался не перегоняющійся безъ разложенія почернѣвшій остатокъ. Фракція  $248,5^\circ$ — $249,5^\circ$  послѣ непродолжительнаго кипяченія съ металлическимъ натріемъ почти вся перегналась при  $249^\circ$  (730 мм.). Ея получено 30 гр., что отвѣчаетъ 57% противъ теоріи.

#### Анализъ:

Вещества взято 0,1050 гр. Получено:  $\text{CO}_2$ —0,3445 гр.,  $\text{H}_2\text{O}$ —0,0981 гр.

Найдено:		Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ :	
C	89,48%		89,58%
H	10,45%		10,42%

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 32 (1900), 304.

Удельный вѣсъ метилциклогексилбензола:

Вѣсъ воды при  $0^\circ = 3,9464$  гр.

Вѣсъ воды при  $20^\circ = 3,9406$  гр.

Вѣсъ углеводорода при  $0^\circ = 3,7710$  гр.

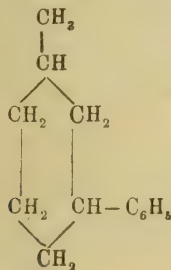
Вѣсъ углеводорода при  $20^\circ = 3,7145$  гр.

$d_0^0 = 0,9556$ ;  $d_0^{20} = 0,9412$ ;  $d_{20}^{20} = 0,9426$ .

Онъ вращаетъ плоскость поляризации влево; для трубки въ 10 ст.  $\alpha_D = -1^\circ$ , откуда  $[\alpha]_D = -1,06^\circ$ .

Показатель преломленія  $n_{18} = 1,5246$ ;  $d_4^{18} = 0,9425$  (вѣсъ воды при  $4^\circ = 3,9469$  гр.; вѣсъ углеводорода при  $18^\circ = 3,7201$  гр.). Отсюда молекулярное свѣтопреломленіе  $MR = 56,58$ . Вычислено по теоріи для  $CH_3.C_6H_{10}.C_6H_5 = 56,55$ .

Строеніе этого углеводорода опредѣляется строеніемъ исходнаго хлорида и выражается слѣдующей формулой:



1,3 Метилциклогексилбензолъ представляетъ густую жидкость съ лимоннымъ запахомъ. Въ смѣси твердой угольной кислоты съ эфиромъ онъ застываетъ въ стекловидную массу. Къ различнымъ реагентамъ онъ относится также, какъ выше описанные толилциклогексаны: медленно реагируетъ съ бромомъ съ выдѣленіемъ бромистоводородной кислоты, медленно окисляется щелочнымъ растворомъ марганцовокислаго калия, легко растворяется въ крѣпкой азотной кислотѣ съ образованіемъ ароматическаго нитросоединенія. При полученіи метилциклогексилбензола я пользовался помощью А. А. Голгофскаго, за что считаю долгомъ выразить ему свою глубокую благодарность.

На основаніи всего вышеннеложеннаго мы можемъ сдѣлать слѣдующіе выводы: реакція Фриделя и Крафтса съ хлоридами нафтенонъ (циклогексанонъ) протекаетъ совершенно также, какъ съ галогидридами жирнаго ряда. Получающіеся при этомъ фенилированные нафтенны аналогичны ароматическимъ углеводородамъ съ



жирной боковой цѣпью; ароматическій и нафтенowy остаткы, входящіе въ составъ ихъ молекулы, вполнѣ сохраняютъ свои характерныя особенности.

Въ заключеніе считаю не лишнимъ привести для сравненія физическія свойства извѣстныхъ въ настоящее время фенилированныхъ нафтеновъ.

	Температура кипѣнія.	Удѣльный вѣсъ.	
		$d_0^{20}$	$d_0^{20}$
$C_6H_{11} \cdot C_6H_5$	239°	—	0,9441
п. $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	259,8°—260°	0,9494	0,9351
м. $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	257°—257,3°	0,9494	0,9352
1 · 3 · $CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$	249°	0,9556	0,9412
$C_{10}H_{19} \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>	283°—288°	0,9528	0,9392

Какъ видно изъ таблицы, фенилциклогексанъ имѣетъ самый высокій удѣльный вѣсъ; вхожденіе боковыхъ цѣпей какъ въ бензольное, такъ и въ гексаметиленовое кольцо понижаетъ удѣльный вѣсъ.

Работа эта и предыдущая сдѣланы въ лабораторіи покойнаго Владиміра Васильевича Марковникова. Вспоминая съ глубокой благодарностью своего учителя, считаю нужнымъ указать, что я всегда при исполненіи своихъ работъ пользовался его драгоценными указаніями и совѣтами. Нѣкоторыя детали этой работы закончены въ лабораторіи пр. Н. Д. Зелинскаго, благодаря любезности котораго я пользовался всѣми научными средствами лабораторіи. Считаю долгомъ выразить ему свою глубокую признательность.

Сентябрь 1906 г.

<sup>1)</sup> М. И. Коноваловъ. Ж. Р. Х. О. 27 (1895), 459. Метилбензолъ былъ первымъ представителемъ фенилированныхъ нафтеновъ. По недосмотру этотъ углеводородъ не былъ упомянутъ въ моей первой статьѣ; въ то время онъ не былъ мнѣ извѣстенъ.

# Изъ Химической Лабораторіи С-Петербургскаго Политехническаго Института.

## 21. Соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ алдегидами, кетонами и ацеталями <sup>1)</sup>).

Б. Н. Меншуткина.

Для изслѣдованія свойствъ соединеній галоидныхъ солей магнія съ алдегидами и кетонами я избралъ бензойный алдегидъ и ацетонъ. Оба эти вещества, какъ извѣстно изъ литературы, даютъ разнообразныя молекулярныя соединенія, почему и можно было предположить образованіе съ ними соединеній и іодистымъ и бромистымъ магніемъ. Дѣйствиительно, оказалось, что подобныя молекулярныя соединенія образуются очень легко и отличаются отъ другихъ аналогичныхъ соединеній ярко выраженной склонностью къ кристаллизаціи.

### 1. Соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ бензойнымъ алдегидомъ.

Въ литературѣ описано нѣсколько соединеній солей съ бензойнымъ алдегидомъ, но нельзя сказать, чтобы данныя о нихъ были очень подробны; для большинства неизвѣстенъ даже составъ. Такъ Экманъ <sup>2)</sup> наблюдалъ, при внесеніи мелко истолченнаго хлористаго кальція въ бензойный алдегидъ, застываніе всей массы съ выдѣленіемъ тепла; при небольшомъ количествѣ хлористаго кальція наблюдалось появленіе кристалловъ. Прожатое въ бумагѣ соединеніе заключало 19,8% и 23,4% Са. Такое содержаніе отвѣчаетъ составу соединенія между  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  (заключаетъ 18,48% Са) и  $2 \text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  (заключаетъ 24,6 % Са). Очень вѣроятно, что къ соединенію, полученному Экманомъ, былъ примѣшанъ хлористый кальцій, еще не соединившійся съ бензалдегидомъ. Затѣмъ извѣстно существованіе кристаллическаго соединенія съ хлорнымъ оловомъ,

<sup>1)</sup> Доложено Русскому Химическому Обществу 11 мая 1906 года.

<sup>2)</sup> Экман. Lieb. Ann. **112**, 151—177 (1859).

приготовленнаго Леви <sup>1)</sup>, не опредѣлившимъ состава его, и соединеніе съ фтористымъ боромъ, полученное Ландольфомъ <sup>2)</sup> и кристаллизующееся въ иголкахъ; составъ его тоже неизвѣстенъ. Можно еще упомянуть о соединеніи хлористаго торія, приготовленномъ Розенгеймомъ, Замтеромъ и Давидзономъ <sup>3)</sup>; составъ его не опредѣленъ, вѣроятно это соединеніе состава  $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$ . Оно легко теряетъ при нагрѣваніи хлористый водородъ. А. Розенгеймомъ и В. Штелльманомъ получено также соединеніе для пятихлористой сурьмы <sup>4)</sup>  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$ , въ хлороформномъ растворѣ; на воздухѣ оно болѣе постоянно, чѣмъ другія молекулярныя соединенія  $\text{SbCl}_5$ .

Соединенія съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ получались тѣмъ-же способомъ, какъ и многія другія описанныя ранѣе соединенія. Оба молекулярныхъ соединенія—вещества бѣлаго цвѣта, хорошо кристаллизующіяся (при избыткѣ бензалдегида соединеніе съ бромистымъ магніемъ нерѣдко кристаллизовалось въ пластинкахъ); на воздухѣ они расплываются не особенно скоро, что вѣроятно надо приписать незначительной растворимости бензойнаго алдегида въ водѣ. Составъ соединеній такой:  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$  и  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$ .

Эти соединенія имѣютъ слѣдующія температуры плавленія:

$\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$  плавится при  $159^\circ$ .

$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$  » »  $139^\circ$ .

Растворимость ихъ въ бензойномъ алдегидѣ опредѣлялась обычнымъ путемъ; результаты опредѣленій приведены въ таблицахъ 1 и 2 и графически—на таблицахъ XXII и XXIII—въ вѣсовыхъ и молекулярныхъ процентахъ.

На этихъ соединеніяхъ повторяется явленіе, замѣченное уже при изслѣдованіи соединеній галогидныхъ производныхъ магнія со сложными эфирами <sup>5)</sup>: бромистый магній даетъ соединеніе съ тремя, іодистый магній—съ шестью частицами. При этомъ необходимо отмѣтить, что бромистый магній вовсе не даетъ съ бензойнымъ алдегидомъ соединенія съ шестью частицами: если-бы таковое существовало, то мы имѣли-бы переломъ въ кривой растворимости при концентраціи, отвѣчающей составу  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$ , т. е.

<sup>1)</sup> Ф. Ф. Вейльштейнъ. *Handbuch der organischen Chemie*. 3, 6.

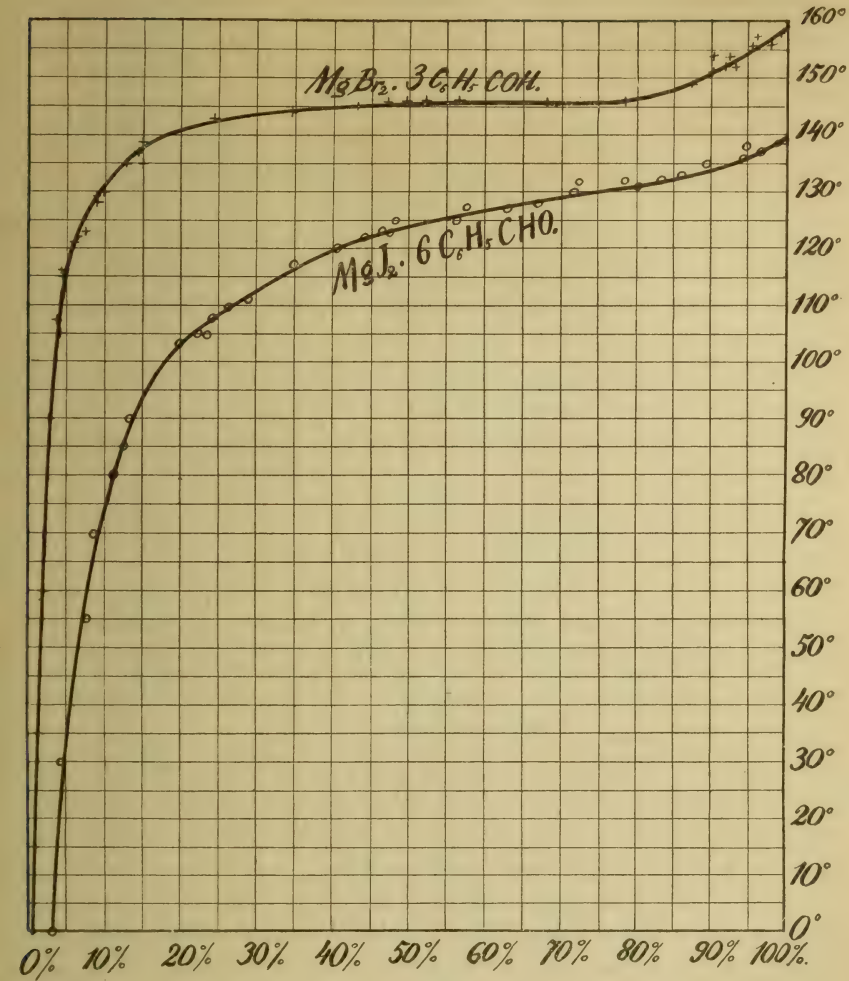
<sup>2)</sup> Fr. Landolph. *Jahresbericht*, 1878.

<sup>3)</sup> A. Rosenheim. V. Samter. J. Davidsohn. *Zeit. anorg. Chemie*. 35, 449 (1903).

<sup>4)</sup> A. Rosenheim, W. Stellmann. *Berl. Ber.* 34, 3377—3384 (1901).

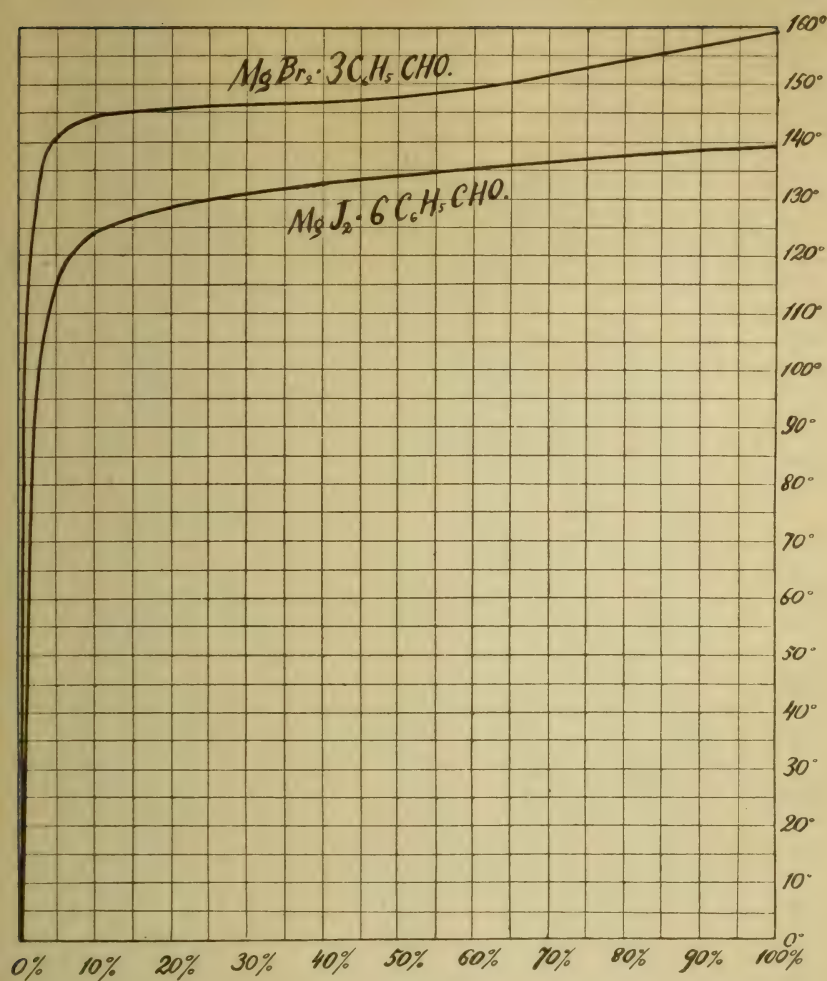
<sup>5)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 4, 107; Ж. Р. Х. О., 37, 1186 (1905).





Растворимость  $MgBr_2 \cdot 3C_6H_5COH$  и  $MgI_2 \cdot 6C_6H_5CHO$  въ бензойномъ алдегидѣ. По ординатамъ отложены температуры, по абсциссамъ — составъ, въ вѣсовыхъ процентахъ.





Растворимость  $MgBr_2 \cdot 3C_6H_5CHO$  и  $MgJ_2 \cdot 6C_6H_5CHO$  въ бензойномъ алдегидѣ. По ординатамъ отложены температуры, по абсциссамъ—составъ въ молекулярныхъ процентахъ.







Кривыя растворимости въ общихъ чертахъ напоминаютъ кривыя растворимости сложныхъ эфировъ въ сложныхъ эфирахъ; и для іодистаго, и для бромистаго магнія кривыя по побѣгу отличаются незначительно.

Таблица 2.

Растворимость  $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  въ безойномъ алдегидѣ.

Температура.	Содержаніе въ раствѣ $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ проц. $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ .	Разность.	Температура.	Содержаніе въ раствѣ $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ проц. $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ .	Разность.
	%		%			%		%	
0°	3,2		0,38		100°	18,5	3,0		0,47
10	3,4	0,2	0,41	0,03	105	22,0	3,5	2,54	0,65
20	3,8	0,4	0,46	0,05	110	26,5	4,5	3,19	0,87
30	4,4	0,6	0,53	0,07	115	32,0	5,5	4,06	1,27
40	5,3	0,9	0,64	0,11	120	40,0	8,0	5,33	1,83
50	6,4	1,1	0,78	0,14	125	53,0	13,0	7,16	4,22
60	7,7	1,3	0,95	0,17	130	74,5	21,5	11,38	13,92
70	9,1	1,4	1,14	0,19	133	86,0	11,0	25,3	16,28
80	11,0	1,9	1,41	0,27	136	94,2	8,2	41,58	23,62
90	13,7	2,7	1,8	0,39	138	97,5	3,3	65,2	16,68
95	15,5	1,8	2,07	0,27	139	100,0	2,5	81,88	18,12
								100,0	

## 2. Соединенія ацетона съ бромистымъ и іодистымъ магниемъ.

Для ацетона извѣстно довольно много разныхъ молекулярныхъ соединеній; приведу здѣсь нѣкоторые изъ нихъ. Изъ галогидныхъ металловъ, которые, главнымъ образомъ, и интересны для насъ,



соединенія извѣстны для слѣдующихъ солей. Іодистый натрій даетъ, по наблюденіямъ П. И. Вальдена <sup>1)</sup>, соединеніе съ ацетономъ, имѣющее составъ  $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Оно кристаллизуется при охлажденіи растворовъ въ желтыхъ иголочкахъ, легко вывѣтривающихся. Хлористый литій, по наблюденіямъ Ст. Лашинскаго <sup>2)</sup>, изслѣдовавшаго растворимость его въ ацетонѣ, даетъ соединеніе  $\text{LiCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , выдѣляющееся изъ раствора въ длинныхъ иглахъ. Оно весьма гигроскопично и теряетъ ацетонъ при стояніи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. Интересно, что растворимость хлористаго литія въ ацетонѣ уменьшается при повышеніи температуры: при  $0^\circ$  на 100 частей ацетона приходится 4,6 частей  $\text{LiCl}$ , при  $58^\circ$ —2,14. Этотъ-же авторъ описалъ соединеніе съ ацетономъ хлористаго кобальта <sup>3)</sup>, состава  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , синяго цвѣта. Хлористый кальцій также легко соединяется, по наблюденію Глазиева <sup>4)</sup>, съ ацетономъ; при разложеніи водою изъ соединенія выдѣляется весь ацетонъ. Составъ этого соединенія не былъ опредѣленъ. Цейзе <sup>5)</sup> указываетъ на соединеніе хлорной платины съ ацетономъ, но составъ его не можетъ считаться точно установленнымъ, къ тому-же тутъ, повидимому, происходитъ химическая реакція (выдѣленіе хлористаго водорода). Изъ другихъ соединеній можно упомянуть о многочисленныхъ соединеніяхъ, образующихся съ окисью ртути и сѣрнортутной солью, изслѣдованныхъ Г. Дениже <sup>6)</sup>, И. Рейнольдсомъ <sup>6)</sup> и К. Оппенгеймеромъ <sup>7)</sup>. Наконецъ, быть можетъ, сюда же относится соединеніе іодной ртути: Д. Жернэ <sup>8)</sup> наблюдалъ, что растворы іодной ртути въ ацетонѣ, охлажденные въ жидкомъ воздухѣ, застываютъ. При осторожномъ нагреваніи сперва при  $-94,9^\circ$  плавится ацетонъ; затѣмъ при дальнѣйшемъ повышеніи температуры вдругъ опять все застываетъ, но уже ниже  $-79^\circ$  наступаетъ разложеніе, а когда температура достигаетъ  $-79^\circ$ , то все является разложеннымъ. Эти явленія объясняются авторомъ образованіемъ между іодной ртутью и ацетономъ соединенія, разлагающагося ниже  $-79^\circ$ .

<sup>1)</sup> P. Walden. Zeit. phys. Chemie 55, 719 (іюль 1906).

<sup>2)</sup> St. von Laszczynski. Berl. Ber. 27, 2285 (1894).

<sup>3)</sup> Hlasiwetz. Jahresbericht 1850, 394.

<sup>4)</sup> W. C. Zeise. Lieb. Ann. 33, 29 и слѣд. 1840.

<sup>5)</sup> G. Denigés. Comptes Rendus, 126, 1868, 1898; 127, 963, 1898.

<sup>6)</sup> J. Emerson Reynolds. Zeitschrift für Chemie, N. F. 7, 254, 1871.

<sup>7)</sup> C. Oppenheimer. Ber. Ber. 32, 986. 1899.

<sup>8)</sup> D. Gernez. Comptes Rendus, 137, 265. 1903.

А. Розенгеймъ, В. Замтеръ и И. Давидзонъ <sup>1)</sup> описываютъ соединеніе хлористаго торія съ ацетономъ, образующееся при кипяченіи  $\text{ThCl}_4$  въ ацетонѣ. Оно имѣетъ составъ  $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , кристаллизуется въ призматическихъ табличкахъ. — Въ самое последнее время А. Атенъ <sup>2)</sup> получилъ также соединеніе ацетона съ сулемой. Растворимость сулемы въ ацетонѣ была уже нѣсколько лѣтъ тому назадъ изучена Этаромъ <sup>3)</sup>. Подобно кривой растворимости сулемы въ водѣ, спиртахъ и нѣкоторыхъ другихъ жидкостяхъ, кривая растворимости ея въ ацетонѣ имѣетъ переломъ. Атенъ повторилъ опыты Этара (давшего кривую растворимости безъ перелома) и нашелъ, что растворимость сулемы въ ацетонѣ гораздо меньше, чѣмъ дано у Этара <sup>4)</sup>; по нижней вѣтви кристаллизуется вещество состава  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$  (ниже  $+10^\circ$ ) по верхней кривой выделяется сулема. Кромѣ того Атенъ предполагаетъ существованіе соединенія  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$  на томъ основаніи, что верхняя вѣтвь кривой идетъ на значительномъ промежуткѣ температуръ почти параллельно температурной оси и отвѣчаетъ примѣрно этому составу. Какъ и слѣдовало ожидать, это столь мало обоснованное предположеніе не оправдалось. Наконецъ слѣдуетъ упомянуть еще о соединеніи  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ , кристаллизующемся изъ хлороформа въ призмахъ и весьма гигроскопичномъ <sup>5)</sup>.

Синтезъ соединеній іодистаго и бромистаго магнія съ ацетономъ производился обычнымъ путемъ, дѣйствіемъ на эфираты ацетона, который предварительно тщательно высушивался безводнымъ мѣднымъ купоросомъ. Оба кристаллацетоната являются кристаллическими веществами; особенно хорошо кристаллизуется ацетонатъ іодистаго магнія, при охлажденіи горячихъ, не особенно крѣпкихъ растворовъ. Нѣсколько хуже кристаллизуется ацетонатъ бромистаго магнія; у него наблюдается, что разъ расплавленное вещество

<sup>1)</sup> A. Rosenheim, V. Samter, J. Davidsohn. Zeit. anorg. Chemie. 35. 449 (1903).

<sup>2)</sup> A. H. W. Aten. Zeit. phys. Chemie. 54, 121—123 (22 декабря (1909)).

<sup>3)</sup> Etard. Annales de chimie et de physique [7] 2, 503—574 (1894).

<sup>4)</sup> То-же самое наблюдалъ и я при изслѣдованіи растворимости въ водѣ шестиводнаго бромистаго магнія (Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 4. 75; Ж. Р. Х. О. 37, 1161 (1905); числа Этара гораздо больше полученныхъ мною.

растворяется крайне медленно, долго оставаясь въ видѣ очень густой, трудноподвижной жидкости. При небольшихъ концентраціяхъ раствора этого не замѣчается.

Анализъ этихъ соединенийъ показалъ, что мы имѣемъ дѣло съ соединениями  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$  и  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

Оба соединения, подобно всѣмъ другимъ описаннымъ ранѣе молекулярнымъ соединениямъ, расплываются на воздухѣ. При храненіи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой они чрезвычайно легко теряютъ свой ацетонъ: уже послѣ нѣсколькихъ минутъ лежанія въ эксикаторѣ содержаніе галоида увеличивается на нѣсколько процентовъ.

Кристаллацетонаты имѣютъ такія температуры плавленія:

$\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$  плавится при  $92^\circ$ ,  
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$  » »  $106,5^\circ$ .

Растворимость этихъ соединенийъ изслѣдована по обычнымъ методамъ отъ температуры плавленія ихъ до  $0^\circ$ ; данныя эти приведены въ слѣдующихъ таблицахъ 3 и 4 на таблицахъ XXIV и XXV.

Вліяніе влажности на растворимость кристаллацетонатовъ громадно и выражается въ томъ-же направленіи, какъ это было описано для соединения  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{H}_5$  <sup>1)</sup>: ацетонатъ бромистаго магнія совершенно измѣняетъ свою кривую растворимости—образуются два жидкихъ слоя. Для этого достаточно, чтобы ацетонатъ постоялъ нѣсколько времени на воздухѣ въ закупоренномъ сосудѣ. Вотъ анализъ двухъ слоевъ, образовавшихся въ закупоренной колбочкѣ съ ацетонатомъ, стоявшей 2 мѣсяца на воздухѣ (температура около  $20^\circ$ ):

#### Верхній слой.

1,9442 гр. вещества потребовали 4,3 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Это отвѣчаетъ содержанію брома въ 1,74% или 3,88%  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

#### Нижній слой.

0,4167 гр. этого слоя потребовали при титрованіи 14,2 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ , т. е. заключали 26,92% Br или 60,26%  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

Кромѣ образованія двухъ слоевъ, присутствіе влажности, какъ и во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, въ значительной степени увеличиваетъ содержаніе въ растворѣ бромистаго магнія.

<sup>1)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 4, 119 (1905); Ж. Р. Х. О. 37, 1202 (1905).



Т а в л и ц а 3.

Растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$  въ ацетонѣ.

Температура.	Содержаніе въ раств. $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ въ вѣсов. процент.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ про- центахъ.	Разность.	Температура.	Содержаніе въ раств. $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ въ вѣсов. процент.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ про- центахъ.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	0,2		0,03		74	14,0	8,5	1,64	
		0,2		0,02			36,0	2,56	11,29
10	0,4		0,05	0,03	75	50,0		13,85	15,05
		0,2					21,6		
20	0,6		0,08	0,03	76	71,6		28,9	8,5
		0,2					7,2		
30	0,8		0,11	0,04	78	78,8		37,4	7,14
		0,2					4,5		
40	1,0		0,15	0,05	80	83,3		44,54	7,0
		0,2					3,5		
50	1,2		0,20	0,05	82	86,8		51,54	7,19
		0,25					3,0		
60	1,45		0,25	0,07	84	89,8		58,73	8,35
		0,55					2,8		
70	2,0		0,32	0,11	86	92,6		67,08	9,72
		0,7					2,6		
71	2,7		0,43	0,19	88	95,2		76,8	10,28
		1,0					2,5		
72	3,7		0,62	0,3	90	97,7		87,08	12,92
		1,8					2,3		
73	5,5		0,92		92	100,0		100,0	

При разсмотрѣніи кривыхъ растворимости кристаллацетонатовъ въ ацетонѣ необходимо далѣе отмѣтить, что какъ и при соединеніи съ бензальдегидомъ, для бромистаго магнія не существуетъ соединенія съ 6 частицами ацетона: при концентраціи, отвѣчающей этому составу, т. е. при содержаніи въ растворѣ 30,0% Br или 67,2%  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , кривая растворимости не показываетъ какихъ-либо переломовъ. Что же касается іодистаго магнія, то онъ, повидному, можетъ давать соединеніе съ меньшимъ числомъ

Т а б л и ц а 4.

Растворимость  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$  въ ацетонѣ.

Температура.	Содерж. въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ въ вѣсов. процент.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ процентахъ.	Разность.	Температура.	Содержаніе въ раств. $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ въ вѣсов. процент.	Разность.	Составъ раствора въ молекулярныхъ процентахъ.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	4,9	0,6	0,48	0,06	80	28,6	8,6	3,57	1,3
10	5,5	0,6	0,54	0,06	85	40,0	11,4	5,81	2,24
20	6,1	0,6	0,60	0,06	90	29,2	19,2	11,81	6,0
30	6,7	0,7	0,66	0,08	95	80,0	20,8	26,95	15,14
40	7,4	0,9	0,74	0,11	97,5	87,7	7,7	39,76	12,81
50	8,3	1,9	0,85	0,19	100	92,5	4,8	53,17	13,41
60	10,2	2,3	1,04	0,27	102,5	95,6	3,1	66,73	13,56
65	12,5	2,7	1,31	0,32	105	98,5	2,9	85,72	18,99
70	15,2	4,8	1,63	0,64	106,5	100,0	1,5	100,0	14,25
75	20,0		2,27						

частицъ ацетона, чѣмъ шесть. Упомянутая уже способность соединенія  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$  терять въ эксикаторѣ свой ацетонъ позволила мнѣ произвести нѣсколько опредѣлений температуръ плавленія ацетоната, содержащаго меньше ацетона, чѣмъ шесть частицъ; вотъ эти данныя:

Температура.	Навѣска.	Потребовалось при титрованіи раствора $AgNO_3$ .	Содержаніе іода.
115°	0,2272 гр.	7,5 к. с.	41,4%
115°	0,2035 гр.	6,65 к. с.	41,6%
117°	0,0899 гр.	3,06 к. с.	42,5%
125°	0,1184 гр.	4,2 к. с.	44,5%

( $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$  содержитъ 40,53% J).

Если нанести эти величины на координатную сѣтку вмѣстѣ съ величинами растворимости  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , то оказывается, что направленіе кривой, проведенной по 4 приведеннымъ здѣсь точкамъ, образуетъ значительный уголъ съ кривой растворимости  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$  въ ацетонѣ, причемъ мѣсто пересѣченія обѣихъ кривыхъ отвѣчаетъ соединенію  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Эта вторая кривая очевидно отвѣчаетъ другому соединенію іодистаго магнія и ацетона, содержащему меньше ацетона—вѣроятно 4 или 3 частицы его.

Полученныя кривыя растворимости соединеній галоидныхъ солей магнія съ ацетономъ въ ацетонѣ очень близки къ кривымъ, характеризующимъ растворимость соединеній іодистаго магнія съ сложными эфирами, изслѣдованнымъ въ одной изъ предшествующихъ статей <sup>1)</sup>; это сходство наблюдается на кривыхъ, построенныхъ какъ для вѣсовыхъ, такъ и для молекулярныхъ процентовъ молекулярнаго соединенія.

Изъ другихъ алдегидовъ были изслѣдованы: уксусный алдегидъ и хлоральгидратъ. Уксусный алдегидъ легко вступаетъ въ реакцію съ эфирами; образуется для бромистаго магнія соединеніе, кристаллизующееся въ квадратныхъ пластинкахъ и имѣющее составъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CHO}$ . Но изслѣдовать кривой растворимости его въ уксусномъ алдегидѣ не удалось: оказалось невозможнымъ, вслѣдствіе низкой температуры кипѣнія уксуснаго алдегида, избавиться отъ этиловаго эфира. Этотъ послѣдній остается при приготовленіи алдегидата повидимому въ видѣ  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ; иголки этого одноэфира растворяются въ алдегидѣ очень незначительно и всюду препятствуютъ дѣлать количественныя наблюденія. Поэтому можно только приблизительно сказать, что  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CHO}$  плавится около  $80^\circ$ ; его кривая растворимости въ уксусномъ алдегидѣ, судя по качественнымъ опредѣленіямъ, нѣсколько отличается отъ изслѣдованной выше кривой растворимости соединенія съ бензалдегидомъ: она приближается къ кривой растворимости шестиводнаго гидрата въ водѣ.

#### Соединеніе бромистаго магнія съ хлоральгидратомъ.

Расплавленный хлоральгидратъ дѣйствуетъ довольно энергично на двуэфиратъ бромистаго магнія; образующееся соединеніе имѣетъ составъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ . Какъ извѣстно, однако, хлораль-

<sup>1)</sup> Б. Меншуткинъ, Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 4, 101; Ж. Р. Х. О. 37, 1186 (1905).



гидратъ уже при небольшомъ нагрѣваніи выше своей темп. плавления начинается разлагаться на хлораль и воду; при  $78^{\circ}$  по опредѣленію В. Рамзая и С. Юнга <sup>1)</sup> хлоральгидратъ почти совершенно уже диссоціированъ. Новѣйшія изслѣдованія де-Форкрана <sup>2)</sup> съ большою вѣроятностью позволяютъ заключить, что при температурѣ кипѣнія хлоральгидрата, при  $96,5^{\circ}$ , недиссоціированнаго соединенія остается лишь 3—4% всего количества его. Это-же можно видѣть и изъ статьи К. Вольфа <sup>3)</sup> о темп. плавленія хлоральгидрата: оказывается, что недиссоціированный хлоральгидратъ плавится выше  $72^{\circ}$ ; чѣмъ большее количество хлоральгидрата диссоціировано, тѣмъ ниже плавится смѣсь недиссоціированнаго съ продуктами его диссоціаціи, причемъ при  $47^{\circ}$  лежитъ тройная точка этой системы. Наблюденія затрудняются еще и тѣмъ обстоятельствомъ, что хлоральгидратъ плохо кристаллизуется при охлажденіи; первоначально образующіеся кристаллы переходятъ черезъ нѣсколько дней въ другое, устойчивое при обыкновенной температурѣ видоизмѣненіе, какъ это подробно изучилъ В. Попъ <sup>4)</sup>.

Описанныя свойства хлоральгидрата обуславливаютъ и отношенія его соединенія съ бромистымъ магніемъ: чѣмъ выше температура при взаимодействіи двуэфирата съ хлоральгидратомъ, тѣмъ бѣольшая часть послѣдняго диссоціирована на хлораль и воду и тѣмъ бѣольшая часть бромистаго магнія соединяется съ однимъ изъ продуктовъ диссоціаціи, съ водой, и образуетъ шестиводный бромистый магній.

Такъ какъ разница въ процентномъ содержаніи брома въ соединеніи съ хлоральгидратомъ и съ водою достигаетъ нѣсколькихъ десятковъ процентовъ, то по количеству брома въ выдѣлившейся твердой фазѣ можно легко судить о содержаніи въ ней шестиводнаго гидрата. Приведу въ подтвержденіе сказаннаго слѣдующіе анализы:

1) 0,2393 гр. вещества, приготовленнаго при возможно низкой температурѣ (при  $54^{\circ}$ , гдѣ плавился употреблявшійся въ дѣло хлоральгидратъ) потребовали при титрованіи 7,5 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$  (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br.).

2) 0,2022 гр. вещества, полученнаго при  $62^{\circ}$ , потребовали при титрованіи 9,4 куб. сант. раствора азотносеребряной соли.

3) 0,1785 гр. вещества, полученнаго около  $68^{\circ}$ , потребовали 9,1 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

<sup>1)</sup> W. Ramsay. S. Young. Zeit. phys. Chemie 1, 237 (1887).

<sup>2)</sup> De Forcrand. Comptes Rendus, 133, 474 (1901).

<sup>3)</sup> C. Wolf. Journ. phys. Chem. 4, 21—32 (1900).

<sup>4)</sup> W. J. Pope. Journ. Chem. Soc. 75, 455—465 (1899).

Н а й д е н о.			Требуется по теоріи для формулы:	
1	2	3	$\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Br 24,76	36,72	40,27	23,50	54,68

Наконецъ при  $75^\circ$ — $76^\circ$ , если количество хлоральгидрата достаточно велико по отношенію къ количеству находящагося въ системѣ бромистаго магнія, появляется второй жидкій слой, изъ котораго при охлажденіи выдѣляются иголки, оказавшіяся по анализу почти чистымъ шестиводнымъ гидратомъ бромистаго магнія:

0,1484 гр. вещества потребовали при титрованіи 10,15 куб. сант. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Н а й д е н о.		Требуется для формулы $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Br	54,4%	54,68%

Мои данныя, такимъ образомъ, подтверждаютъ вполне изслѣдованія, приведенныя выше, о диссоціаціи хлоральгидрата; можно считать, что уже при  $75^\circ$ — $77^\circ$  хлоральгидратъ диссоціированъ почти нацѣло. Отчасти онъ диссоціированъ и при температурѣ плавленія, какъ показываетъ число для брома, на 1,26% большее противъ требуемаго теоріей; на диссоціацію указываетъ также и слишкомъ большая величина для теплоты плавленія хлоральгидрата, по опредѣленію В. Ф. Тимофеева <sup>1)</sup>. Само собою изъ приведенныхъ чиселъ анализовъ нельзя дѣлать заключеній о степени диссоціаціи хлоральгидрата; но мнѣ кажется, что это вполне возможно, если исходить изъ опредѣленныхъ количествъ хлоральгидрата и двуэфирата бромистаго магнія, нагрѣваніе производить при строго опредѣленной температурѣ и въ теченіе извѣстнаго времени.

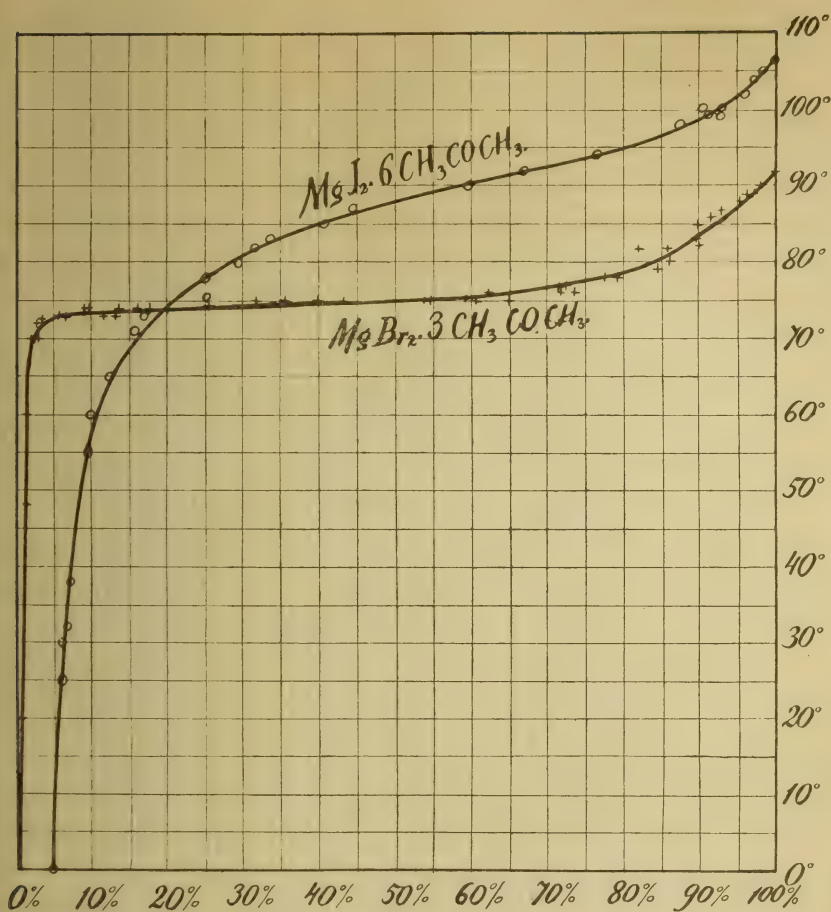
Вообще эфиры могутъ вѣроятно оказать пользу при изученіи тѣхъ случаевъ диссоціаціи, гдѣ однимъ изъ продуктовъ будетъ вещество, дающее съ галогиднымъ магниемъ прочный продуктъ соединенія; по образованію такого соединенія и количеству его можно будетъ судить съ количественной стороны о скорости и величинѣ диссоціаціи при разныхъ температурахъ.

Соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ ацеталами.

Въ литературѣ соединеній солей съ ацеталами не было описано до самаго послѣдняго времени; лишь въ 1905 году Е. Блезъ <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> О теплотѣ образованія неводныхъ растворовъ, Киевъ, (1905)—стр. 309.

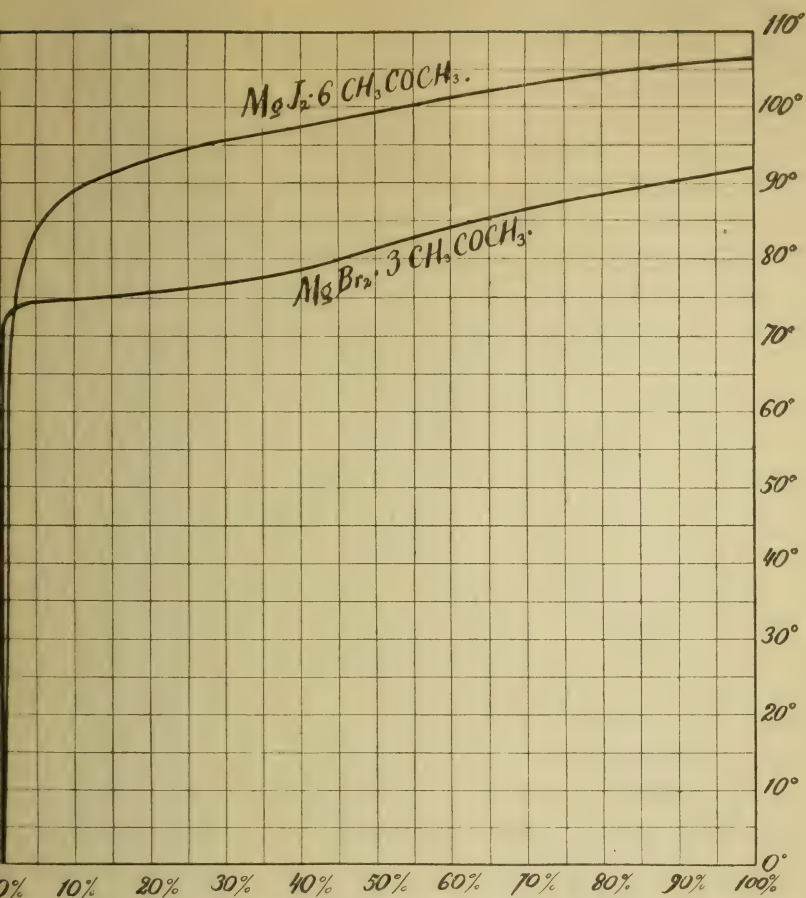
<sup>2)</sup> Е. Е. Blaise. Comptes Rendus, 139, 1211; 140, 661—763 (1905).



Растворимость  $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$  и  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$  въ ацетонѣ. По абсциссамъ сложенъ составъ въ вѣсовыхъ процентахъ, по ординатамъ—температура.







Рстворимость  $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$  и  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$  въ ацетонѣ. По ордина-  
 тѣ отложена температура, по абсциссамъ—составъ въ молекулярныхъ про-  
 центахъ.





приготовилъ нѣсколько такихъ соединеній, а именно:  $MgJ_2 \cdot CH_2(OC_2H_5)_2$  и  $ZnJ_2 \cdot 2CH_2(OC_2H_5)_2$  (анализовъ ихъ не приведено, свойства описаны также очень кратко); кромѣ того въ одной изъ предыдущихъ статей <sup>1)</sup> я описалъ два соединенія хлористаго кальция, имѣющія такой же составъ —  $CaCl_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$  и  $CaCl_2 \cdot CH_2(OC_2H_5)_2$ .

Здѣсь будутъ описаны болѣе подробно соединенія бромистаго магнія съ метилалемъ  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$  и іодистаго магнія съ метилалемъ  $MgJ_2 \cdot 2CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .

1)  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$ . Дѣйствіе метилаля на двуэфиратъ бромистаго магнія протекаетъ довольно слабо, реакція идетъ почти безъ разогрѣванія. Отогнать этиловый эфиръ отъ продуктовъ реакціи является почти невозможнымъ, вслѣдствіе близости точекъ кипѣнія этиловаго эфира и метилаля ( $35^\circ$  и  $44^\circ$ ). Этотъ остающійся эфиръ мѣшаетъ опредѣленіямъ растворимости: кромѣ того часть двуэфирата переходитъ подъ вліяніемъ метилаля въ одноэфиратъ — подобно тому, что наблюдалось мною для дѣйствія бензола и другихъ веществъ на двуэфиратъ <sup>2)</sup>. Одноэфиратъ, остающійся вмѣстѣ съ соединеніемъ бромистаго магнія съ метилалемъ, вслѣдствіе почти полной нерастворимости въ метилалѣ, сильно затрудняетъ опредѣленія. Выдѣленное послѣ нѣсколькихъ перекристаллизацій соединеніе бромистаго магнія съ метилалемъ оказалось имѣющимъ составъ  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$ .

Опредѣленія растворимости (29) этого соединенія въ метилалѣ были произведены обычнымъ путемъ и дали результаты, находящіеся на таблицѣ 5 и представленные графически на табл. XXVI.

Какъ уже сказано, присутствіе одноэфирата бромистаго магнія очень затрудняетъ наблюденія, особенно при небольшихъ концентраціяхъ: онъ не позволяетъ получить прозрачныхъ растворовъ, такъ какъ одноэфиратъ очень мало растворимъ въ метилалѣ. Поэтому часть кривой, отъ 1,1%  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$  до 18,7%  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(ONH_3)_2$ , проведена пунктиромъ — въ этой области одноэфиратъ производитъ наиболѣе значительныя затрудненія. Общій характеръ кривой, однако, возможно наблюдать совершенно ясно. Именно, сперва мы имѣемъ крайне незначительную растворимость —

<sup>1)</sup> В. Мевшуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 5, 386—387 (1906); Ж. Р. Х. О. 38 — (1906).

<sup>2)</sup> В. Мевшуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 5, 174; Ж. Р. Х. О. 38, 555 (1906).

кривая идетъ почти совершенно вертикально вверхъ. При  $106^{\circ}$ , при содержаніи въ системѣ около 1,1%  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , наблюдается плавленіе соединенія съ метилалемъ подъ своимъ растворомъ съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ; такое плавленіе, при  $106^{\circ}$ , замѣчается, пока система не будетъ содержать 86,2%  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ : въ этой точкѣ образуется уже только одинъ жидкій слой, и кривая постепенно повышается до темп. плавленія соединенія  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , лежащей при  $112^{\circ}$ .

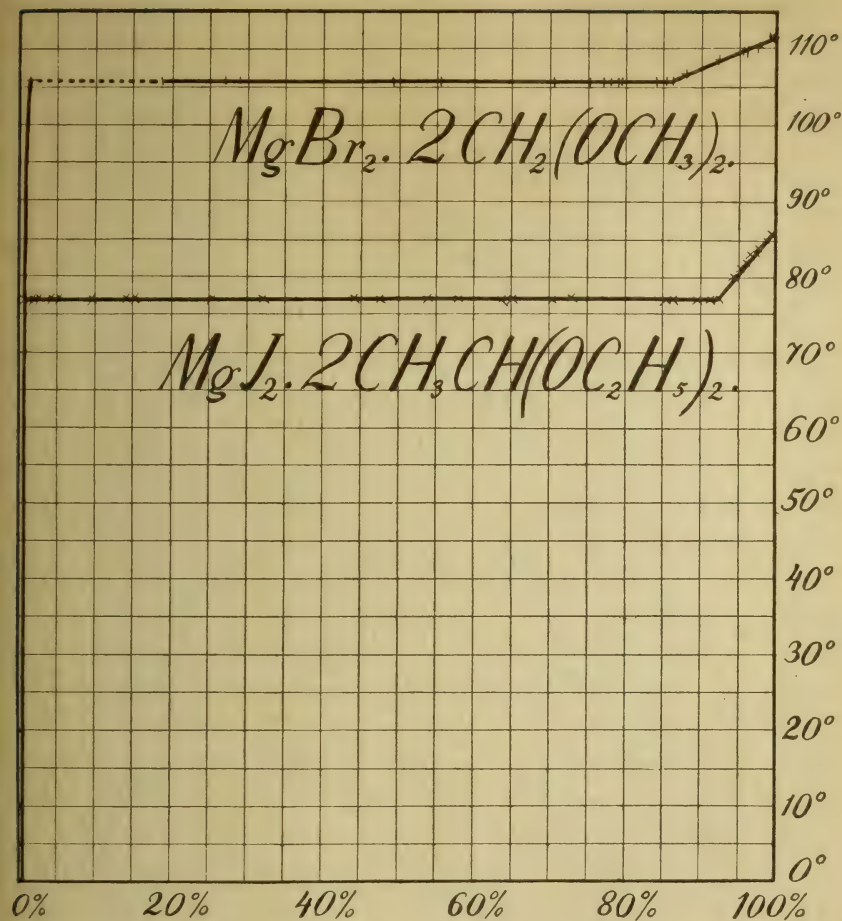
Т а б л и ц а 5.

Растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  въ метилалѣ.

Температура.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ въ вѣсовыхъ процент.	Разность.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ въ молекулярн. проц.	Разность.	Температура.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ въ вѣсовыхъ процент.	Разность.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ въ молекулярн. проц.	Разность.
	%		%			%		%	
20	0,3		0,06						
		0,15		0,03					
40	0,45		0,09		$106^{\circ}$	18,7		5,0	
		0,15		0,03					
60	0,6		0,12		—	86,2		58,4	
		0,15		0,03			4,6		10,7
80	0,75		0,15		$108^{\circ}$	90,8		69,1	
		0,15		0,04			4,6		12,9
100	0,9		0,195		110	95,4		82,0	
		0,2		0,04			4,6		18,0
106	1,1		0,23		112	100,0		100	

Такимъ образомъ кривая, характеризующая равновѣсіе  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  и метилала, совершенно аналогична кривымъ, характернымъ для системъ двуэфиратовъ бромистаго и іодистаго магнія и этиловаго эфира, рассмотрѣнныхъ въ первой статьѣ <sup>1)</sup>. Измѣненія состава жидкихъ слоевъ съ температурой я здѣсь не изслѣдовалъ.

<sup>1)</sup> Б. Меншуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 1, 335. Ж. Р. Х. О. 35, 610 (1904).



Растворимость  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCCH_3)_2$  въ метилалѣ и  $MgI_2 \cdot 2CH_3CH(OC_2H_5)_2$  въ ацеталѣ. По ординатамъ отложена температура, по абсциссамъ — составъ, выраженный въ вѣсовыхъ процентахъ,  $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCCH_3)_2$  и  $MgI_2 \cdot 2CH_3CH(OC_2H_5)_2$ .





Йодистый магний образуетъ, при дѣйствіи метилала на двуэфиратъ, соединеніе въ общихъ чертахъ похожее на только что описанное. Оно крайне гигроскопично, при нагрѣваніи очень скоро желтѣетъ и разлагается не плаваясь; водою разлагается съ шипѣніемъ. Составъ его по всей вѣроятности отвѣчаетъ формулѣ  $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5(ONH_3)_2$ , какъ видно изъ анализовъ, давшихъ 57,6% и 57,8% J по теоріи для  $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5(ONH_3)_2$  надо 58,9% J).

2.  $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . Образуется при обычномъ взаимодействіи двуэфирата йодистого магнія съ ацеталемъ; соединеніе болѣе прочно, чѣмъ предъидущее и, вслѣдствіе большой разницы температуръ кипѣнія этилового эфира и ацетала, первый можно

Т а б л и ц а 6.

Растворимость  $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$  въ ацеталѣ.

Температура.	Содерж. въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ въ молекулярныхъ проц.	Разность.	Температура.	Содерж. въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ въ молекулярныхъ проц.	Разность.
	%		%			%		%	
20°	0,15	0,15	0,03	0,03	79°	93,7	1,7	77,3	4,8
40	0,3	0,15	0,06	0,03	81	95,5	1,8	82,8	5,5
60	0,45	0,15	0,09	0,03	83	97,3	1,8	89,0	6,2
77	0,6	0,15	0,12	0,03	85	99,7	1,8	96,0	7,0
77	92,0	—	72,5	—	86	100,0	1,9	100,0	4,0

безъ всякихъ затрудненій отогнать на водяной банѣ. Подобно всѣмъ другимъ молекулярнымъ соединеніямъ йодистого магнія, соединеніе съ ацеталемъ при храненіи быстро желтѣетъ и бурѣетъ. Составъ его отвѣчаетъ формулѣ  $MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .

Растворимость его въ ацеталѣ приведена на таблицѣ 6 и табл. XXVI.

Какъ вполне очевидно изъ таблицы XXV, кривая растворимости  $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  совершенно такая же, какъ только что описанная для растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  въ метилацѣ. Точно также сперва наблюдается крайне незначительная растворимость; при  $77^\circ$ , при содержаніи около 0,6%  $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , происходитъ переломъ кривой—здѣсь соединеніе плавится [подъ своимъ растворомъ съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ. Плавление подъ растворомъ наблюдается до содержанія 92%  $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; отъ этой точки кривая идетъ вверхъ, пока не будетъ достигнута темп. плавленія этого соединенія ( $86^\circ$ ).

Ацетали вполне аналогичны простымъ эфирамъ; это—простые эфиры алдегидовъ. Поэтому близость кривыхъ растворимости ихъ молекулярныхъ соединеній съ кривыми растворимости эфиратовъ въ этиловомъ эфирѣ не представляется неожиданной; повидимому всѣ соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ простыми эфирами имѣютъ близкія кривыя растворимости въ простыхъ эфирахъ, характеризующіяся тѣмъ, что соединеніе въ извѣстныхъ предѣлахъ концентраціи плавится подъ своимъ растворомъ съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ. Слой эти иногда имѣютъ критическую температуру растворимости (какъ въ случаѣ растворимости двуэфирата іодистаго магнія въ этиловомъ эфирѣ <sup>1)</sup>), или не имѣютъ—какъ для эфиратовъ бромистаго магнія <sup>2)</sup> и для соединеній съ ацеталами, какъ показало качественное изслѣдованіе жидкихъ слоевъ въ последнемъ случаѣ.

Въ заключеніе этой статьи я хочу сказать нѣсколько словъ о соединеніи бромистаго магнія съ ортомуравьинымъ эфиромъ: хотя послѣдній и не принадлежитъ къ производнымъ алдегидовъ и кетонновъ, но обладаетъ строеніемъ, близкимъ къ строенію ацеталей, почему и было интересно изслѣдовать соединеніе съ нимъ.

Получается соединеніе бромистаго магнія съ ортомуравьинымъ эфиромъ обычнымъ путемъ, дѣйствіемъ эфира на двуэфиратъ бромистаго магнія. Реакція идетъ хорошо, съ небольшимъ разогрѣваніемъ, соединеніе получается довольно прочное. Перекристаллизованное изъ ортомуравьинаго эфира оно имѣетъ составъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и темп. плавленія около  $114^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 35, 610; Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 1, 346 (1904).

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 35, 617; 38, 554; Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 1, 346 (1904); 5, 174 (1906).



Опредѣленія растворимости данны въ таблицѣ 7 и графически— на табл. XXVII.

При изслѣдованіи растворимости было замѣчено, что если присутствовалъ простой этиловый эфиръ, то растворимость значительно (процентовъ на 10) понижалась; наоборотъ присутствіи влажности очень увеличивало растворимость—какъ и во многихъ другихъ ранѣе изслѣдованныхъ случаяхъ.

Таблица 7.

Растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  въ ортомуравьиноэтиловомъ эфирѣ.

Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.	Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ въ възовыхъ процентахъ.	Разность.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	11,1		3,7		80°	25,7	4,2	9,5	1,6
		0,6		0,2			3,8		1,8
10	11,7		3,9		85	29,5		11,3	
		0,8		0,3			5,5		2,6
20	12,5		4,2		90	35,0		13,9	
		1,0		0,4			6,0		3,6
30	13,5		4,6		95	41,0		17,5	
		1,3		0,5			9,0		5,9
40	14,8		5,1		100	50,0		23,4	
		1,7		0,7			16,0		13,9
50	16,5		5,8		105	66,0		37,3	
		2,1		0,9			22,5		32,4
60	18,6		6,7		110	88,5		69,7	
		2,9		1,2			11,5		30,3
70	21,5		7,9		114	100,0		100,0	

Кривая растворимости, изученная на наиболѣе чистомъ веществѣ не похожа на кривыя растворимости соединенийъ галогиднаго магнія съ ацеталами въ ацеталяхъ. Кривая эта наиболѣе приближается къ общему виду къ тѣмъ кривымъ растворимости, которыя я наблюдалъ при изученіи растворимости соединенийъ іодистаго магнія со сложными эфирами въ сложныхъ эфирахъ <sup>1)</sup>. Это вполне отвѣ-

<sup>1)</sup> Б. Меншуткинъ. Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 4, 101; Ж. Р. Х. О. 37, 1186 (1905).

чаетъ ортомуравьиному эфиру, по своимъ свойствамъ скорѣе принадлежащему къ сложнымъ, чѣмъ къ простымъ эфирамъ.

Съ іодистымъ магниемъ ортомуравьиный эфиръ образуетъ тоже соединеніе, довольно легко разлагающееся; оно имѣетъ такой же составъ, какъ и соединеніе съ бромистымъ магниемъ,  $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Это соединеніе было описано въ самое послѣднее время Е. Блазомъ <sup>1)</sup> вмѣстѣ съ аналогичнымъ соединеніемъ іодистаго цинка  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

### В ы в о д ы.

Изъ соединеній бромистаго и іодистаго магнія съ алдегидами и кетонами подробно описаны соединенія съ бензалдегидомъ и ацетономъ состава  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$  (т. пл.  $159^\circ$ ),  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$  (т. пл.  $139^\circ$ );  $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (т. пл.  $92^\circ$ ),  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (т. пл.  $106,5^\circ$ ). Кривыя растворимости ихъ въ бензалдегидѣ и ацетонѣ изслѣдованы отъ  $0^\circ$  до темп. плавленія соотвѣтствующихъ соединеній; кривыя—безъ переломовъ и приближаются къ кривымъ растворимости соединеній галоиднаго магнія съ сложными эфирами въ сложныхъ эфирахъ. Вліяніе влажности громадно: въ присутствіи ея ацетонаты растворяются въ ацетонѣ съ образованіемъ двухъ жидкихъ слоевъ.

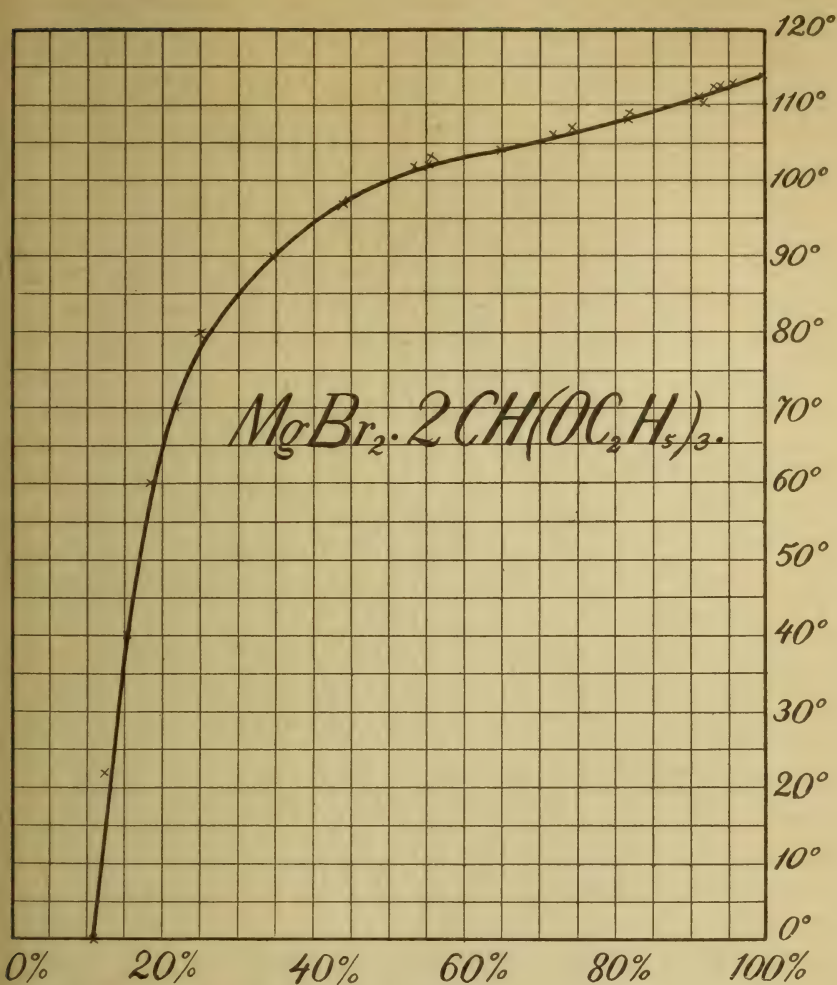
Изслѣдованіе соединенія бромистаго магнія съ хлоральгидратомъ показало, что диссоціація послѣдняго начинается уже при темп. плавленія его и достигаетъ весьма значительной величины при  $75^\circ$ — $77^\circ$ .

Изъ производныхъ алдегидовъ изучены соединенія съ ацеталами, подробнѣе соединенія  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  (т. пл.  $112^\circ$ ) и  $\text{MgJ}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (т. пл.  $86^\circ$ ), для которыхъ опредѣлена растворимость въ метилалѣ и ацеталѣ. Системы эти характеризуются плавленіемъ твердой фазы подъ растворомъ, такъ что на значительномъ протяженіи кривой мы имѣемъ два жидкихъ слоя.

Въ заключеніе здѣсь-же описаны соединенія съ ортомуравьинымъ эфиромъ; изъ нихъ  $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  плавится при  $114^\circ$ . Кривая растворимости его въ ортомуравьиномъ эфирѣ принадлежитъ къ типу кривыхъ растворимости соединеній галоиднаго магнія со сложными эфирами въ сложныхъ эфирахъ.

Основка. Августъ 1905—18 апрѣля 1906.

<sup>1)</sup> Е. Е. Blaise. Sur l'oxygène quadrivalent. Comptes Rendus, **139**, 1211; **140**, 661—663 (1905).



растворимость  $MgBr_2 \cdot 2CH(OC_2H_5)_3$  въ ортомуравьиноэтиловомъ эфирѣ. По ординатамъ нанесена температура, по абсциссамъ — составъ въ вѣсовыхъ процентахъ  $MgBr_2 \cdot 2CH(OC_2H_5)_3$ .





Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго  
Института.22. Дѣйствіе одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ на эфи-  
раты; соединенія бромистаго и іодистаго магнія съ этими  
кислотами <sup>1)</sup>).

Б. Н. Меншуткина.

Соединеній неорганическихъ солей металловъ съ органическими одноосновными кислотами жирнаго ряда извѣстно, повидимому, очень немного. А. Либенъ <sup>2)</sup> занимался изслѣдованіемъ такихъ соединеній, главнымъ образомъ хлористаго кальція съ кислотами; наиболѣе подробно изучилъ онъ соединенія хлористаго кальція съ масляной кислотой. Этихъ соединеній онъ описываетъ три:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , но изъ нихъ только послѣднее можетъ считаться настоящимъ соединеніемъ соли съ кислотой, хотя способъ полученія его—высушивание въ эксикаторѣ перваго приведеннаго выше соединенія—не даетъ увѣренности въ составѣ его; трудно допустить, чтобы масляная кислота была крѣпче связана съ хлористымъ кальціемъ, чѣмъ вода. Кромѣ этого въ литературѣ я нашелъ еще соединеніе, полученное Вокеромъ и Спенсеромъ <sup>3)</sup> для хлористаго алюминія и уксусной кислоты, которому они придаютъ нѣсколько неожиданный составъ— $4\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Наковецъ А. Розенгеймомъ и В. Левенштамомъ <sup>4)</sup> описаны соединенія пятихлористой сурьмы съ нѣкоторыми кислотами. Реакція велась обыкновенно въ растворѣ хлороформа или четыреххлористаго углерода. Съ одноосновными органическими предѣльными кислотами соединеніе происходитъ съ разогрѣваніемъ и образованіемъ

<sup>1)</sup> Сообщено Русскому Химическому Обществу 1 декабря 1905 года. См. протоколъ засѣданія, Ж. Р. Х. О. 37, 1291 (1905).

<sup>2)</sup> A. Lieben. Mon. 1, 919—947 (1905).

<sup>3)</sup> J. W. Walker and A. Spencer. Journ. Chem. Soc. 85, 1106 (1905).

<sup>4)</sup> A. Rosenheim und W. Loewenstamm. Berl. Ber. 35, 1115—1130 (1902).

и образованіемъ продуктовъ общей формулы  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{RCOOH}$ ; они очень гигроскопичны и при нагреваніи разлагаются съ образованіемъ хлорангидридовъ, въ свою очередь вступающихъ въ соединенія съ пятихлористой сурьмой.

Затѣмъ извѣстенъ рядъ соединенийъ, образованныхъ одною или нѣсколькими частицами хлористаго металла и нѣсколькими частицами кислоты съ выдѣленіемъ частицы галоидоводорода; соединенія такого типа, конечно, не могутъ считаться продуктами присоединенія кислотъ къ солямъ. Такого рода соединенія получены для хлорнаго желѣза, хлористаго алюминія, хлористаго кальція <sup>1)</sup>; авторы придаютъ имъ очень сложныя формулы (напр. А. Бенратъ даетъ для полученнаго изъ хлористаго алюминія и уксусной кислоты соединенія формулу:  $2\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 + \text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ ) лишь на основаніи однихъ только данныхъ анализа. Подробнѣе я разобралъ эти работы въ статьѣ, посвященной нѣкоторымъ молекулярнымъ соединеніямъ хлористаго кальція <sup>2)</sup>.

Изъ приведенныхъ только-что литературныхъ данныхъ очевидно, что соединенія галоидныхъ металловъ съ органическими кислотами совершенно не изслѣдованы. Поэтому я воспользовался тою выдающеюся способностью къ образованію разнаго рода двойныхъ соединеній, какою обладаютъ галоидныя соли магнія, чтобы поближе познакомиться съ подобными соединеніями.

Кислоты, примѣнявшіяся для приготовленія этихъ соединеній, были по возможности сухія и чистыя: муравьиная кислота—марки «Кальбаумъ»; уксусная—тщательно вымороженная; пропионовая, масляная и валеріановая—въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ сушились на безводной сѣрнонатріевой соли. Дѣйствіе одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ на эфиры бромистаго и іодистаго магнія протекаетъ не особенно энергично, за исключеніемъ муравьиной кислоты; по отгонкѣ эфира получающіяся соединенія можно перекристаллизовать изъ соответствующихъ кислотъ. Способность этихъ соединеній къ кристаллизаціи далеко не одинакова: въ то время какъ соединенія бромистаго магнія съ муравьиной и уксусной кислотами кристаллизуются (особенно первое),—соединеній его съ пропионовой, масляной и валеріановой кислотами не удалось получить въ кристаллической формѣ; іодистый-же магній даетъ хорошо кристаллизующееся соединеніе съ уксусной кислотой, хуже кристал-

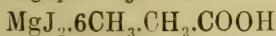
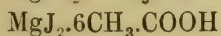
<sup>1)</sup> Alf. Benrath. Journ. prakt. Chemie [2] 27, 228 (1905).

<sup>2)</sup> Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 5, 355; Ж. Р. Х. О. 38, 1010 (1906).



лизующееся соединеніе съ пропионовою и хорошо кристаллизующееся съ масляной кислотой. Всѣ полученные соединенія имѣютъ одинъ и тотъ-же составъ, присущій почти всѣмъ, описаннымъ въ предъидущихъ статьяхъ соединеніямъ галоидныхъ солей магнія—именно шестикислотный.

Для анализа я бралъ исключительно кристаллы соответствующихъ соединеній и быстро прожималъ въ бумагѣ для освобожденія кристалловъ отъ маточнаго раствора; кромѣ опредѣленія галонда для нѣкоторыхъ изъ нихъ титрованіемъ растворомъ барита было опредѣлено количество находящейся въ соединеніи съ солью кислоты. Всѣ эти анализы дали числа, вполне отвѣчающія формуламъ:



Всѣ эти вещества чрезвычайно гигроскопичны; особенно быстро расплываются въ воздухѣ соединенія іодистаго магнія съ пропионовою и масляной кислотами.

Чтобы освободить эти соединенія отъ маточнаго раствора, кромѣ упомянутаго выше я употреблялъ также другой способъ—держалъ ихъ нѣкоторое время въ эксикаторѣ между двумя пористыми глиняными пластинками; такой способъ очистки подобныхъ соединеній вообще давалъ мнѣ хорошіе результаты. Вліяніе влажности интересно и въ другомъ отношеніи. Такъ я замѣтилъ, что первыя капли воды, прибавленныя къ кристалламъ соединенія бромистаго магнія съ муравьиной кислотой, вызываютъ выдѣленіе бромистаго водорода.

При дѣйствіи же большихъ количествъ воды кристаллацидаты, какъ можно назвать эти соединенія, легко разлагаются съ образованіемъ гидрата галоиднаго магнія и свободныхъ кислотъ.

Какъ уже упомянуто, нѣкоторыя изъ этихъ соединеній недурно кристаллизуются. Особенно отличается въ этомъ отношеніи соединеніе бромистаго магнія съ муравьиной кислотой. Оно образуется безъ замѣтнаго выдѣленія бромистаго водорода; изъ горячей муравьиной кислоты кристаллизуется иногда не сразу (образуетъ пересыщенные растворы), но часто выдѣляется, при медленномъ охлажденіи, въ прекрасно образованныхъ кристаллахъ, принадлежащихъ,

по любезному сообщенію Д. С. Бѣлякина, по всей вѣроятности къ пинакондальному классу трехклиномѣрной системы; внѣшній видъ ихъ вполне напоминаетъ кристаллы пятиводнаго мѣднаго купороса. Отдѣльные индивидуумы достигали иногда до 2 сантиметровъ длины. Хорошо кристаллизуются также кристаллацетаты бромистаго магнія  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  и іодистаго  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ , первый—въ кристаллахъ, по внѣшнему виду принадлежащихъ тоже къ трехклиномѣрной системѣ, второй—въ табличкахъ, по большей части шестистороннихъ (иногда и четырехстороннихъ).

$MgJ_2 \cdot 6CH_3CH_2COOH$  тоже кристаллизуется въ пластинкахъ шестисторонней формы, похожихъ на кристаллы ацетата. Лучше кристаллизуется соединеніе  $MgJ_2 \cdot 6CH_3CH_2CH_2COOH$ ; соединенія же съ изовалериановой кислотой мнѣ не удалось получить въ кристаллическомъ видѣ—можетъ быть потому, что оно должно плавиться очень низко. Въ общемъ мы видимъ и здѣсь повтореніе открытой мною <sup>1)</sup> раньше правильности въ кристаллизаціи молекулярныхъ соединеній бромистаго и іодистаго магнія: хорошо кристаллизующіяся кислоты даютъ и хорошо кристаллизующіеся кристаллацетаты и наоборотъ.

Въ первое время послѣ приготовленія соединенія эти совершенно бѣлыя, но съ теченіемъ времени желтѣютъ. Особенно замѣчается это для соединеній іодистаго магнія съ пропионовою и масляной кислотами; медленнѣе желтѣетъ  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ . При этомъ пожелтѣніе идетъ гораздо скорѣе, если кристаллацетаты хранятся въ закупоренныхъ пробиркахъ, чѣмъ если они лежатъ въ запаянныхъ трубочкахъ; это явленіе несомнѣнно происходитъ отъ прониканія въ закупоренныя пробки пробирки влажности, которая разлагаетъ эти соединенія съ образованіемъ іодистаго водорода. Соединенія бромистаго магнія болѣе стойки: кристаллацетатъ долгое время остается бѣлымъ, а  $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$  желтѣетъ незначительно черезъ 10—15 дней послѣ приготовленія.

Всѣ соединенія плавятся безъ замѣтнаго разложенія (лишь  $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$  при плавленіи въ открытой трубкѣ выдѣляетъ небольшое количество бромистаго водорода, вѣроятно вслѣдствіе дѣйствія влажности).

<sup>1)</sup> См. моя статьи объ эфиратахъ галоидныхъ соединеній магнія: вторую, третью и седьмую (кристаллизація спиртовъ и кристаллаалкоголятовъ). Ж. Р. Х. О. 37, 1063 и 1090; Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 3, 315 и 345; 5, 191 (1905 и 1906).

Температуры плавленія кристаллацидатовъ бромистаго и іодистаго магнія.

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$	плавится при	$88^\circ$
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	„ „	$112^\circ$
$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	„ „	$142^\circ$
$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	„ „	$55^\circ - 56^\circ$
$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	„ „	$68^\circ$
$\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	не получены въ кристаллическомъ видѣ.	

Для сравненія съ этими температурами привожу темп. плавленія одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ, которыя входятъ въ составъ кристаллацидатовъ <sup>1)</sup>.

$\text{HCOOH}$	плавится при	$+7^\circ$ <sup>2)</sup>
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	„ „	$+16,75^\circ$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	„ „	$-36,5^\circ$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	„ „	$-4^\circ$
$\text{CH}_3 \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	„ „	$-58,5^\circ$

При сравненіи этихъ двухъ табличекъ температуръ плавленія очевидно, что порядокъ, въ которомъ измѣняются температуры плавленія при переходѣ отъ одной кислоты къ слѣдующей, содержащей на одинъ атомъ углерода больше, буквально повторяется и на соединеніяхъ этихъ кислотъ съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ: уксусная кислота и ея соединеніе плавятся выше муравьиной; пропионовая кислота ниже уксусной, масляная опять выше. Здѣсь, слѣдовательно, снова повторяется та правильность въ отношеніяхъ температуръ плавленія молекулярныхъ соединеній образующихъ ихъ составныхъ частей, которую я наблюдалъ для кристаллацетатовъ бромистаго и іодистаго магнія и входящихъ въ составъ ихъ спиртовъ <sup>3)</sup>.

Растворимость кристаллацидатовъ въ образующихъ ихъ кислотахъ я изслѣдовалъ на трехъ соединеніяхъ:  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$  въ муравьиной кислотѣ,  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ и

<sup>1)</sup> G. Massol. Bull. soc. chim. [3] 13, 865 (1895).

<sup>2)</sup> Это—температура плавленія муравьиной кислоты, полученная недавно при криоскопическихъ опредѣленіяхъ Г. Джонсомъ и Г. Мурремъ (American Chemical Journal, 30, 197, (1903); прежде принималась величина  $+8,2^\circ$ .

<sup>3)</sup> Ж. Р. Х. О. 37, 1063 и 1090, Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института 3, 314 и 345 (1905).



$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ: растворимости соединенийъ съ пропіоновою и масляною кислотами, вслѣдствіе незначительной прочности ихъ, не изучалъ. Методы, которыми дѣлались опредѣленія, ничѣмъ не отличались отъ описанныхъ въ предыдущихъ статьяхъ; главнымъ образомъ пользовался способомъ В. Ф. Алексѣева. Результаты опредѣленій даны въ таблицахъ 1, 2 и 3; соотвѣтствующія кривыя изображены на табл. XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII. Здѣсь же необходимо указать, что, какъ и во многихъ ранѣе изслѣдованныхъ случаяхъ, вліяніе влажности на растворимость кристаллацидатовъ въ кислотахъ весьма значительно: присутствіе небольшихъ количествъ воды чрезвычайно сильно увеличиваетъ растворимость кристаллацидатовъ, особенно при низкихъ температурахъ, и понижаетъ температуры плавленія ихъ.

Т а б л и ц а 1.

Растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ муравьиной кислотѣ.

Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе $\text{MgBr}_2 \cdot \text{HCOOH}$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.	Температура.	Содержаніе въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.
	%		%			%		%	
0°	49,8	3,9	9,0	1,4	65°	75,5	2,4	23,4	2,1
10	53,7	3,8	10,4	1,5	70	78,1	2,6	26,4	3,0
20	57,5	3,8	11,9	1,7	75	81,3	3,2	30,1	3,7
30	61,3	3,8	13,6	1,9	80	86,0	4,7	35,1	5,0
40	65,1	3,9	15,5	2,5	83	89,5	3,5	45,8	10,7
50	69,0	4,1	18,0	3,3	86	95,0	5,5	65,3	19,5
60	73,1		21,3		88	100,0	5,0	100,0	34,7

Обратимся теперь къ разсмотрѣнію полученныхъ данныхъ.

Соединеніе бромистаго магнія съ муравьиной кислотой оказалось сравнительно весьма прочнымъ; лишь при опредѣленіяхъ

растворимости, близкихъ къ темп. плавленія этого соединенія, замѣчается небольшое выдѣленіе бромистаго водорода. Такую значительную прочность этого соединенія я приписываю тому, что бралъ по возможности сухія вещества для приготовленія этого соединенія: какъ я убѣдился на многихъ примѣрахъ, вода является главнымъ врагомъ кристаллизатовъ, вызывающимъ выдѣленіе галоидоводорода. Прочность  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$  особенно интересна въ сравненіи съ опытами П. Казенева <sup>1)</sup>, показавшаго, что муравьиная кислота—кислота довольно сильная, вытѣсняющая изъ азотнокислыхъ солей азотную кислоту. Вѣроятно можетъ существовать и соединеніе хлористаго магнія съ муравьиной кислотой; попытки приготовить со-

Т а б л и ц а 2.

Растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ.

Температура.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.	Температура.	Содерж. въ растворѣ $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ въ вѣсовыхъ проц.	Разность.	Содержаніе $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.
	%		%			%		%	
17°	0,3		0,02		80°	38,5	12,7	6,37	12,82
		0,3		0,04			11,0	9,45	4,08
20	0,6		0,06		85	49,5	8,2	13,1	3,55
		0,9		0,12			7,0	16,8	3,7
30	1,5		0,18		90	57,7	7,1	21,6	4,8
		1,2		0,12			8,2	30,6	9,0
40	2,7		0,30		95	64,7	9,5	49,2	8,6
		1,8		0,2			3,5	56,6	7,4
50	4,5		0,5		100	71,8	7,0	100	43,4
		1,4		0,2			100		
55	5,8		0,7		105	80,0			
		2,1		0,2					
60	7,9		0,9		110	89,5			
		3,1		0,4					
65	11,0		1,3		111	93,0			
		5,2		0,8					
70	16,2		2,1		112	100			
		9,6		1,45					
75	25,8		3,55						

<sup>1)</sup> P. Cazeneuve. Bull. soc. chim. [3] 25, 427—428 (1901).

единеніе съ іодистымъ магніемъ не увѣчались успѣхомъ—при дѣйствіи на эфиратъ іодистаго магнія муравьиная кислота и на холоду выдѣляетъ обильно іодистый водородъ.

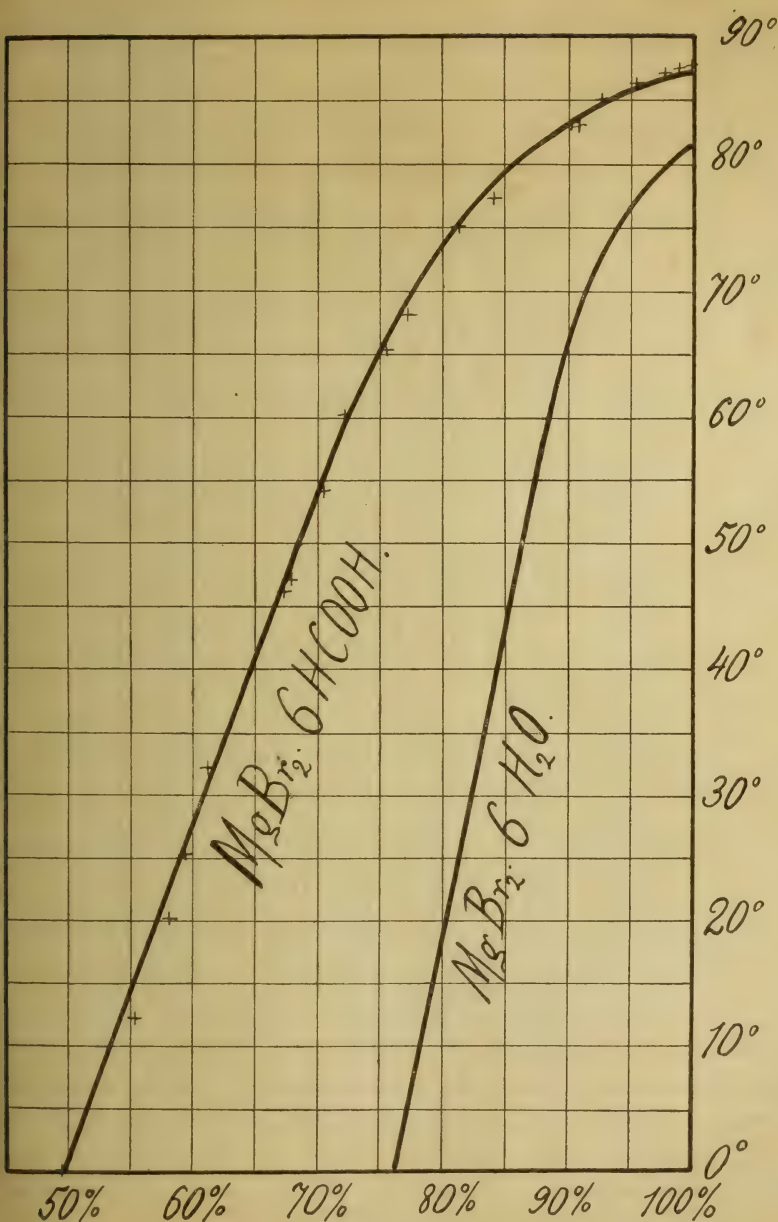
Т а б л и ц а 3.

Растворимость  $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$  въ уксусной кислотѣ.

Температура.	Содерж. въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ въ вѣсовыхъ процент.	Разность.	Содержаніе $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.	Температура.	Содерж. въ растворѣ $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOH$ въ вѣсовыхъ процент.	Разность.	Содержаніе $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ въ молекулярныхъ процент.	Разность.
	%		%			%		%	
17°	0,4		0,03		95	42,0	7,0	4,53	1,27
		0,2		0,01			6,5		1,47
20	0,6		0,04		100	48,5		6,0	1,56
		0,6		0,03			6,0		1,56
30	1,2		0,07		105	54,5		7,56	1,68
		0,8		0,34			5,5		1,68
40	2,0		0,13		110	60,0		9,24	2,01
		1,1		0,06			5,0		2,01
50	3,1		0,24		115	65,0		11,25	2,35
		1,9		0,12			4,2		2,35
60	5,0		0,38		120	69,2		13,6	2,52
		4,5		0,14			4,6		2,52
70	9,5		0,72		125	73,8		16,12	4,58
		3,5		0,28			5,0		4,58
75	13,0		1,00		130	78,8		20,7	6,46
		5,5		0,45			6,2		6,46
80	18,5		1,45		135	85,0		27,16	24,52
		6,6		0,75			9,0		24,52
85	27,1		2,7		140	94,0		51,68	48,32
		7,9		1,36			6,0		48,32
90	35,0		3,26		142	100,0		100,0	

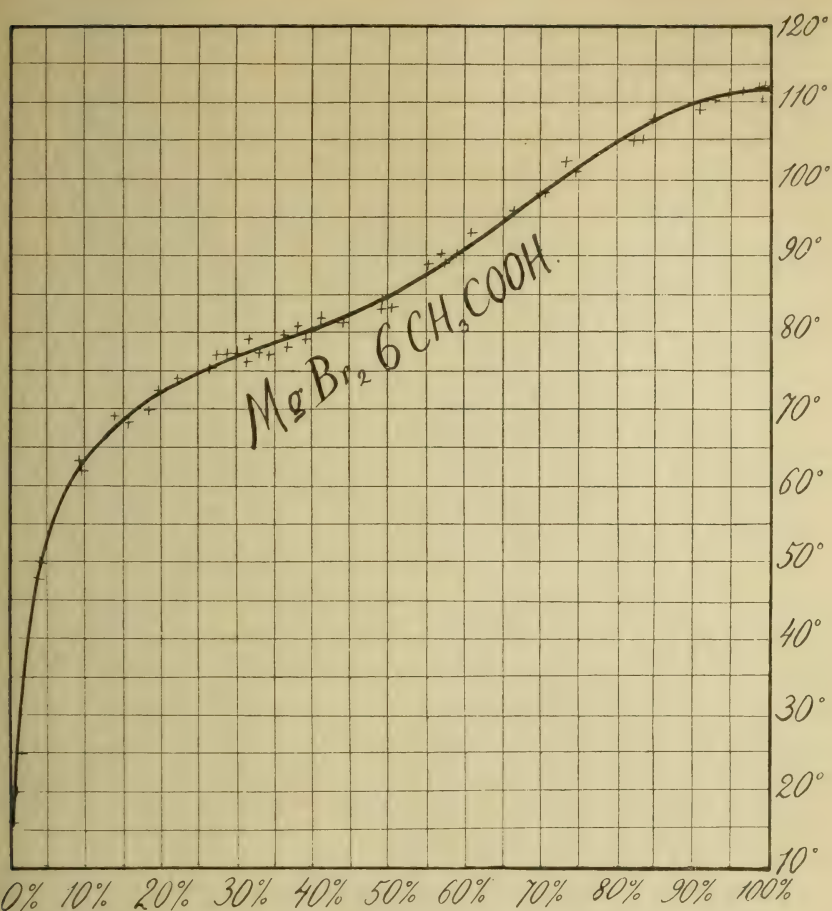
Кривая растворимости  $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$  въ муравьиной кислотѣ вполнѣ отличается отъ кривыхъ растворимости другихъ кристаллацидатовъ въ кислотахъ: она представляетъ собою сперва почти вполнѣ прямую линію, загибающуюся по мѣрѣ приближенія раствора къ чистому соединенію. Кривая эта чрезвычайно близка къ кривой растворимости шестиводнаго гидрата  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$  въ водѣ, какъ очевидно изъ табл. XXVIII, гдѣ обѣ кривыя изображены рядомъ. Такое сходство въ кривыхъ растворимости не яви-





растворимость  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$  въ муравьиной кислотѣ. По абсциссамъ отложенъ составъ растворовъ въ вѣсовыхъ процентахъ, по ординатамъ—температура. Для сравненія приведена и кривая растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  въ водѣ.

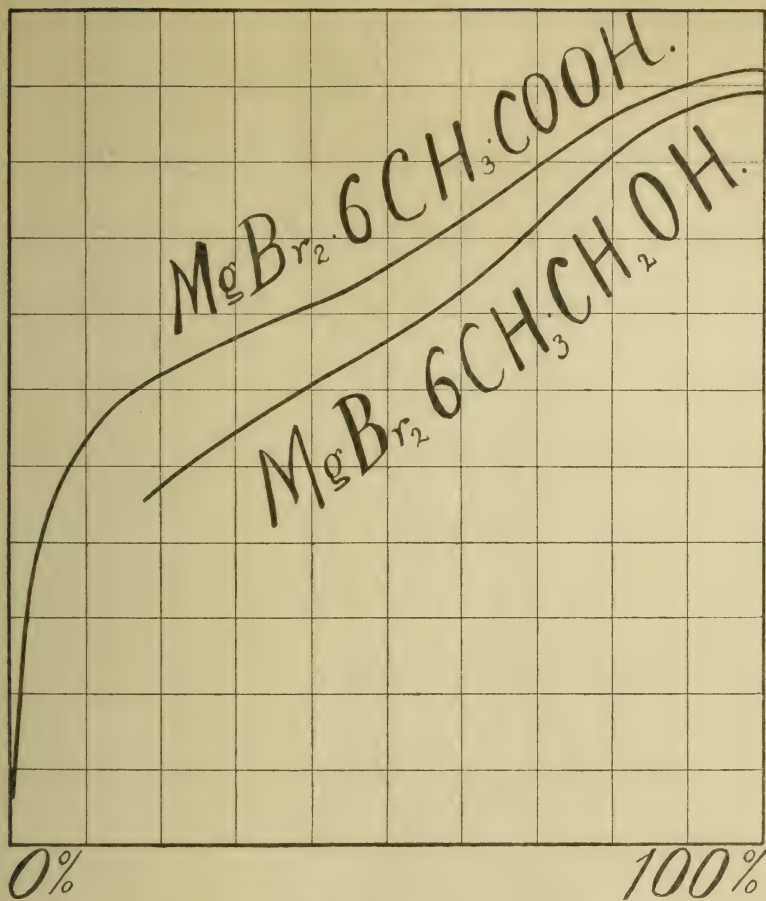




Система  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$ —уксусная кислота. По ординатамъ отложена температура, по абсциссамъ—составъ въ вѣсовыхъ процентахъ.







Кривыя растворимости  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  въ уксусной кислотѣ и  $MgBr_2 \cdot 6CH_3CH_2OH$  въ этиловомъ спиртѣ. Составъ растворовъ выраженъ въ вѣсовыхъ процентахъ.





лось неожиданностью: дѣло въ томъ, что по нѣкоторымъ своимъ свойствамъ муравьиная кислота очень приближается къ водѣ. Здѣсь я только упомяну объ огромной сравнительно диссоціационной способности муравьиной кислоты: она имѣетъ одну изъ наибольшихъ послѣ воды (81,2) діэлектрическихъ константъ — 57,0<sup>1)</sup>; затѣмъ изслѣдованія Занниновича-Тессарена<sup>2)</sup> электропроводности растворовъ солей въ муравьиной кислотѣ показали, что растворы солей сильныхъ минеральныхъ кислотъ въ ней іонизованы весьма значительно. Добавлю, что повидимому и кристаллическія формы обоихъ соединеній  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$  и  $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$  близки между собою.

Наиболѣе подробно изслѣдовалъ я систему уксусная кислота —  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  (табл. XXIX). Воспользовавшись сравнительно сокой температурой плавленія уксусной кислоты, я сдѣлалъ нѣсколько опредѣленій пониженія темп. плавленія ея, вызываемаго прибавленіемъ къ ней кристаллацетата. Полученные при этомъ результаты оказались нѣсколько неожиданными; и они будутъ сообщены въ особой статьѣ, посвященной этому вопросу.

Кривая растворимости  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  въ уксусной кислотѣ имѣетъ своеобразную форму. Сперва я предполагалъ, что имѣю кривую съ переломомъ, который могъ быть около 87°—88° при содержаніи въ системѣ 16—17% или около—50%  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ . Чтобы рѣшить этотъ вопросъ, были изслѣдованы кристаллы, выдѣляющіеся выше и ниже этой температуры. Какъ ихъ внѣшній видъ, такъ и анализъ ихъ доказали, что оба рода кристалловъ—одинъ и тотъ кристаллацетатъ  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ .

Кристаллы, выдѣлявшіеся около 90°—95°: 0,2038 гр. вещества потребовали при титрованіи 7,6 куб. сант. раствора азотносеребряной соли (1 куб. сант. отвѣчаетъ 0,0079 гр. Br.) т. е. заключали 29,46% Br.

Кристаллы выдѣлившіеся ниже 80°: 0,1600 гр. потребовали при титрованіи 5,95 куб. сант. такого же раствора азотносеребряной соли, т. е. заключали 29,37% Br.

Требуется по теоріи для  $MgBr_2 \cdot CH_3COOH$  29,37% Br.

Подробное изслѣдованіе этого участка кривой окончательно подтвердило, что перелома здѣсь нѣтъ, но имѣется плавная кривая такой формы. Кривая эта въ верхней своей части очень похожа на кривую кристаллацетата бромистаго магнія въ спиртѣ (см.

<sup>1)</sup> P. Walden. Zeit. phys. Chemie 46, 172 (1903).

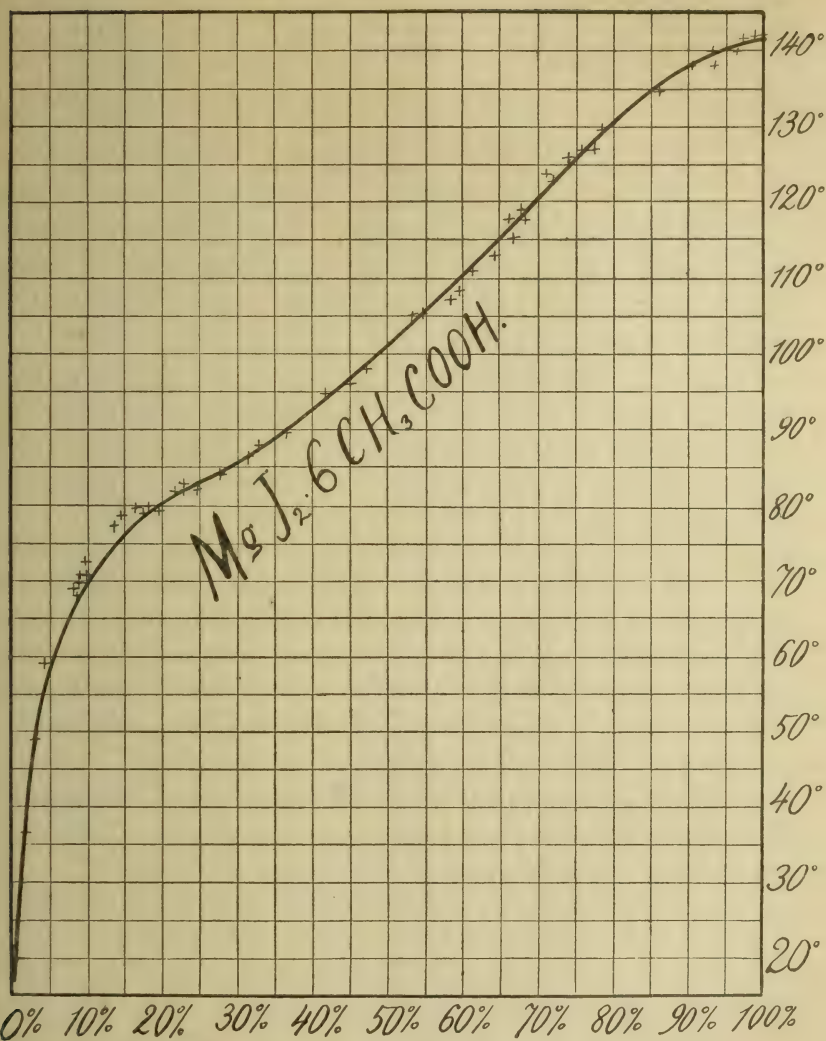
<sup>2)</sup> H. Zanninovich Tessarin. Zeit. phys. Chemie 19, 251—260 (1896).

табл. XXX, гдѣ приведены для сравненія кривыя растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  въ спиртѣ и  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ); нужно при этомъ имѣть въ виду, что кривая растворимости кристаллалкоголята въ спиртѣ изслѣдована только въ верхней части (до  $0^\circ$ ), отвѣчающей на кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ примѣрно участку, лежащему при  $65^\circ$ — $112^\circ$ . Нижняя часть кривой растворимости кристаллацетата въ этиловомъ спиртѣ почти навѣрно идетъ такъ, какъ кривая растворимости кристаллацетата ниже  $60^\circ$ . Въ самомъ дѣлѣ, продолженіе кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  въ этанолѣ, какъ она идетъ до  $0^\circ$ , встрѣтится съ осью ординатъ уже около  $15^\circ$ , а между тѣмъ кривая эта должна продолжаться до эвтектической точки, которая должна лежать ниже температуры плавленія этилового спирта, т. е. ниже  $112^\circ$ .

Кривая растворимости  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ (таблица 3 данныхъ и табл. XXXI) вполне по своему виду отвѣчаетъ кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  въ уксусной кислотѣ. Вслѣдствіе непрочности этого соединенія (оно начинаетъ уже разлагаться съ выдѣленіемъ іодистаго соединенія около т. плавленія), я произвелъ съ нимъ не особенно много опредѣленій, но всетаки достаточно, чтобы построить кривую растворимости его; кривая эта очень близка къ кривой растворимости кристаллацетата бромистаго магнія. Пониженіе темп. плавленія уксусной кислоты отъ прибавленія  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  показываетъ такія же особенности, какъ и для  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$  и будетъ разобрано въ въ одной изъ слѣдующихъ статей.

Кривыя растворимости только-что описанныхъ соединеній въ молекулярныхъ процентахъ изображены на табл. XXXII; здѣсь приведены лишь соединенія бромистаго магнія съ муравьиной и уксусной кислотами, такъ какъ кривая растворимости кристаллацетата іодистаго магнія совершенно такая же, какъ бромистаго.

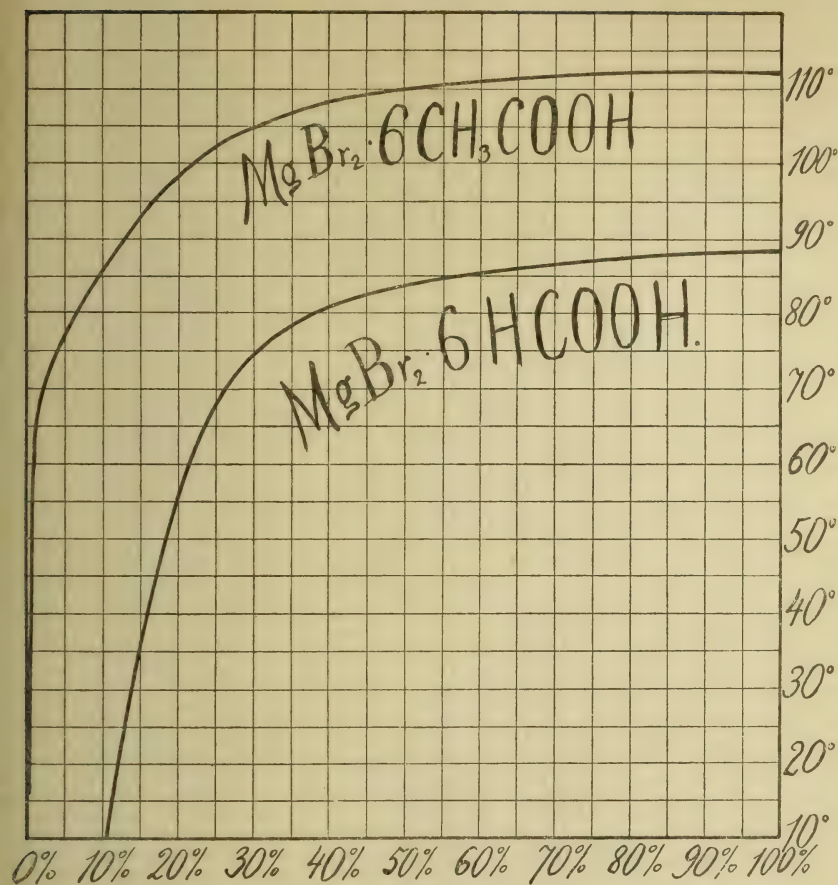
Остается сказать еще нѣсколько словъ о соединеніяхъ іодистаго магнія съ кислотами пропионовой и масляной. Какъ уже упомянуто, соединенія эти непрочны, легко разлагаются; второе кристаллизуется лучше и нѣсколько прочнѣе перваго. Для каждаго изъ нихъ было сдѣлано нѣсколько опредѣленій плавленія кристаллацидата съ небольшимъ количествомъ свободной кислоты. Вотъ эти данныя:



Растворимость  $MgJ_{2.6}CH_3COOH$  въ уксусной кислотѣ. По ординатамъ отложена температура, по абсциссамъ—составъ растворовъ въ вѣсовыхъ процентахъ.







Растворимость  $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$  въ муравьиной кислотѣ и  $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$  въ уксусной кислотѣ. По ординатамъ—температура, по абсциссамъ—составъ въ молекулярныхъ процентахъ.





1.  $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Температура.	Навѣска:	При титрованіи потребовалось раствора $AgNO_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .	
49°	0,1286 гр.	3,1 к. с.	30,25%	84,7%
50°	0,2252 гр.	5,6 к. с.	31,2 %	87,4%
52°	0,1483 гр.	3,8 к. с.	32,15%	90,0%
55°	0,1142 гр.	3,1 к. с.	34,05%	95,4%
55°—56°	0,0,87 гр.	2,45 к. с.	35,34%	100,0%

2.  $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Температура.	Навѣска.	При титрованіи потребовалось раствора $AgNO_3$ .	Содержаніе въ вѣсовыхъ процентахъ $J \cdot MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	
66°	0,0916 гр.	2,15 к. с.	29,45%	93,1%
68°	0,1222 гр.	3,0 к. с.	30,81%	97,4%
68°	0,0725 гр.	1,8 к. с.	31,15%	98,4%
68°	0,1204 гр.	3,0 к. с.	31,26%	99,0%

Произведенные съ этими кристаллацидатами качественныя опыты показали, что и здѣсь кривыя растворимости имѣетъ вѣроятно такую же форму, какъ у кристаллацетатовъ; растворимость же при температурахъ низкихъ тутъ больше, чѣмъ у кристаллацетатовъ, подобно тому, что мы видѣли на растворимостяхъ кристаллалкоголятовъ въ образующихъ ихъ спиртахъ <sup>1)</sup>.

В ы в о д ы.

Одноосновныя предѣльныя жирныя кислоты образуютъ съ бромистымъ и іодистымъ магниемъ соединенія (кристаллацидаты) общей формулы  $MgX_2 \cdot 6R \cdot COOH$ ; непремѣннымъ условіемъ ихъ образованія и сохраняемости является отсутствіе влажности.

Кристаллацидаты обнаруживаютъ правильности, наблюденныя на другихъ подобныхъ же молекулярныхъ соединеніяхъ:

1) Способность къ кристаллизаци находится въ тѣсной зависимости отъ способности кристаллизоваться входящихъ въ составъ ихъ кислотъ.

2) Температуры плавленія кристаллацидатовъ измѣняются въ той же послѣдовательности, какъ и температуры плавленія образующихъ ихъ кислотъ.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 37, 1063; Извѣстія С.-Петербургскаго Политехническаго Института, 3, 315 (1905).

Растворимости кристаллацидатовъ въ кислотахъ показываютъ слѣдующее. Кривая растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{HCOOH}$  въ муравьиной кислотѣ близка къ кривой растворимости  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  въ водѣ какъ по побѣгу, такъ и по составу того и другого раствора. Растворимости кристаллацетатовъ  $\text{MgBr}_2$  и  $\text{MgJ}_2$  въ уксусной кислотѣ характеризуются кривыми одинаковаго вида, приближающимися по побѣгу къ кривымъ растворимости алкоголятовъ въ спиртахъ. Обѣ системы изслѣдованы отъ темп. плавленія уксусной кислоты до темп. плавленія кристаллацетата.

Приготовлены также соединенія съ пропионовой и масляной кислотами состава  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ .

Сосновка,

27 февраля 1906 года.

## Изъ технической лабораторіи С-Петербургскаго Технологическаго Института.

### Дѣйствіе трехсѣрнистаго фосфора на ментонъ.

Н. А. Сперанскаго.

Извѣстныя до сихъ поръ вещества, получающіяся при замѣщеніи въ кетонѣ кислорода сѣрой—тіокетоны—относятся отчасти къ жирному, отчасти къ ароматическому рядамъ; что же касается до терпенныхъ и нафтенныхъ тіокетоновъ, то они еще не извѣстны.

Благодаря большой склонности къ полимеризаціи, полученіе не полимеризованныхъ тіокетоновъ представляетъ нѣкоторыя трудности. Изъ литературы видно, что попытки получить ихъ были уже давно; такъ Вислиценусъ <sup>1)</sup>, надѣясь получить при дѣйствіи  $\text{PS}_3$  на ацетонъ—тіоацетонъ  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ , получилъ полимеризованный продуктъ дитіоацетонъ  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S})_2$ ; это жидкость, кипящая при  $185^\circ$ . Тоже самое вещество получилъ и В. Спрингъ <sup>2)</sup>, не смотря на то, что избралъ другой путь.

<sup>1)</sup> Zeit. f. Chemie 1869, 324.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 14. 758.

Онъ дѣйствовалъ на хлорацетолъ натріевой солью тиоуксусной кислоты и получилъ эфиръ  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , который при нагреваніи разложился и вмѣсто тиоацетона получился дитиоацетонъ  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S})_2$ .

Точно также и Бауману <sup>1)</sup> не удалось выдѣлить чистаго тиоацетона, хотя онъ и имѣлъ его въ смѣси съ другими веществами.

Другіе способы также не даютъ хорошихъ результатовъ, такъ при дѣйствіи конденсирующихъ веществъ на ацетонъ и  $\text{H}_2\text{S}$  получаютъ многіе продукты полимеризаціи  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S})_2$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S})_3$ ;  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{S})_4$  и др. (Фроманъ и Бауманъ <sup>2)</sup>).

Попытки получить тидиэтилкетонъ (Бергрень <sup>3)</sup>) при дѣйствіи  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  на  $\text{CSCl}_2$  были неудачны, т. к. съ достовѣрностью нельзя сказать, что полученное тѣло есть тидиэтилкетонъ.

Нѣсколько болѣе изучены ароматическіе тиокетоны; способъ ихъ полученія—это дѣйствіе тиофосгена на бензолъ или на ароматическіе амины, эфиры феноловъ и крезоловъ, въ присутствіи  $\text{AlCl}_3$ . Этимъ путемъ Бергрень <sup>4)</sup> получилъ тиобензофенонъ, а Гаттерманъ <sup>5)</sup>  $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ ;  $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{CS} \left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2$ .

Изъ приведеннаго обзора видно, что число тиокетоновъ, извѣстныхъ теперь, незначительно и всѣ они представляютъ соединенія, въ которыхъ сѣра связана съ углеродомъ, находящимся не въ кольцѣ.

Я съ своей стороны задался цѣлью получать и изслѣдовать такіе тиокетоны, въ которыхъ сѣра была-бы связана съ углеродомъ, находящимся въ кольцѣ, т. е. циклическіе тиокетоны.

### Полученіе тиоментона.

Для полученія тиоментона въ коническую колбу помѣщаютъ 17 гр. (1 мол.)  $\text{P}_2\text{S}_3$  и 50 гр. (3 мол.) ментона; для увеличенія выхода продуктовъ трехсѣрнистый фосфоръ надо тщательно измелчить. Смѣсь хорошо взбалтывается и затѣмъ нагревается въ масляной банѣ не выше  $140^\circ$ . При этой температурѣ начинается

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 22. 2593.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 22. 1053.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 21. 337.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 28. 2869.

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 21. 337.



реакція, жидкость какъ бы кипитъ и выдѣляетъ много  $\text{H}_2\text{S}$ . Когда реакція кончена, и колбочка совсѣмъ остыла, затвердѣвшій продуктъ реакціи извлекается эфиромъ, затѣмъ эфиръ отгоняется, и остатокъ перегоняется подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

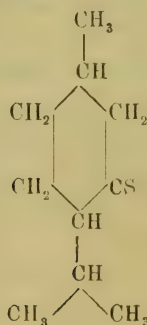
При первой перегонкѣ подъ давл. 25 мм. получается 3 фракція: 1-я до  $100^\circ$ ; 2-я  $100^\circ$ — $150^\circ$  и 3-я  $150^\circ$ — $200^\circ$ .

Чтобы имѣть совершенно чистыя вещества, пришлось перегонять многократно; при этомъ было замѣчено, что наибольшія по объему части переходятъ при 25 мм. давленія, 1-я до  $100^\circ$ , 2-я  $115^\circ$ — $120^\circ$  и 3-я выше  $200^\circ$ . Такое дѣленіе погоновъ нужно было сдѣлать, руководствуясь еще и другимъ признакомъ. До  $100^\circ$  перегоняется безцвѣтная жидкость, затѣмъ погоны, отбираемые черезъ каждые  $5^\circ$ , становятся розовыми. Вторая часть  $115^\circ$ — $120^\circ$ —жидкость интенсивно розоваго цвѣта. Выше  $120^\circ$  количество погоновъ сразу падаетъ, затѣмъ при  $140^\circ$  и выше перегоняется по нѣсколько капель жидкости интенсивно окрашенной въ фіолетовый цвѣтъ. При  $200^\circ$  перегонъ сразу желтѣетъ и получается много маслообразной жидкости. Первый погонъ, до  $100^\circ$ , при ближайшемъ изслѣдованіи оказался ментеномъ, открытымъ Вальтеромъ <sup>1)</sup>, темп кип.  $168^\circ$ — $170^\circ$ . Уд. в.  $d_{15}^{15} = 0,826$ .

Вторая фракція—жидкость интенсивно розоваго цвѣта съ сильнымъ своеобразнымъ запахомъ, кипитъ при обыкновенномъ давленіи при  $217^\circ$ — $220^\circ$ .

Удѣльный вѣсъ ея  $d_{15}^{15} = 0,9398$ .

Анализъ вещества и опредѣленіе молекулярнаго вѣса даетъ право считать его за тіоментонъ



<sup>1)</sup> Li. b. Ann. 32. 289.

При анализѣ этого тиоментона получены слѣдующіе результаты:

0,1666 гр. вещества дали 0,4306 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,1577 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1397 гр. дали 0,1817 гр.  $\text{BaSO}_4$ .

	Найдено.	Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}$ .
C	70,49	70,59
H	10,52	10,59
S	18,48	18,82

Молекулярный вѣсъ, опредѣленный криоскопическимъ способомъ, равенъ 166 вмѣсто 170 по теоріи (бензола взято 15,774 гр. вещества—0,7108 гр.; депрессія—1,35°).

Тиоментонъ въ водѣ не растворяется, въ спиртѣ же, эфирѣ и др. растворяется легко. При храненіи онъ вѣроятно отчасти разлагается, такъ какъ стѣнки колбочки, въ которую онъ налить, со временемъ покрываются мутнымъ налетомъ, запахъ становится сѣроводороднымъ, и жидкость немного желтѣетъ.

При перегонкѣ такого тиоментона въ первыхъ капляхъ погоня появляется вода.

При смѣшиваніи тиоментона со спиртовымъ растворомъ сулемы выпадаетъ бѣлый чрезвычайно тонкій осадокъ, проходящій сквозь фильтръ; съ теченіемъ времени въ этой колбочкѣ, гдѣ происходитъ взбалтываніе, на стѣнкахъ образуются блестящіе мелкіе кристаллы, которые, вѣроятно, представляютъ сулемовое соединеніе тиоментона; они въ ничтожномъ количествѣ растворяются въ горячемъ спиртѣ и при охлажденіи вновь выдѣляются. Это вещество мною ближе еще не изслѣдовано.

Третій погонъ, выше 200°, былъ оставленъ на холоду, и черезъ нѣсколько дней въ немъ выдѣлились кристаллы, которые послѣ отсасыванія и повторной перекристаллизаціи изъ горячаго спирта были совершенно безцвѣтны и плавилась при 50,5°.

Вещество хорошо растворяется въ эфирѣ, хлороформѣ, кипящемъ спиртѣ, въ водѣ совсѣмъ нерастворимо. Въ пустотѣ кипитъ и перегоняется, но при этомъ слегка разлагается; это разложеніе обнаруживается только по пониженію точки плавл. до 48°.

Кипитъ при 33 мм. при 217°, при 28 мм.—213°.

При обыкновенной же температурѣ перегонять совсѣмъ нельзя, такъ какъ оно разлагается.

Судя по анализамъ вещества и молекулярному вѣсу его можно принять за сѣрнистый ментонъ  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{S}$ .

При анализѣ его получено:

0,1192 гр. вещества дали 0,3422 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,1191 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1652 гр. дали 0,1265 гр.  $\text{BaSO}_4$ .

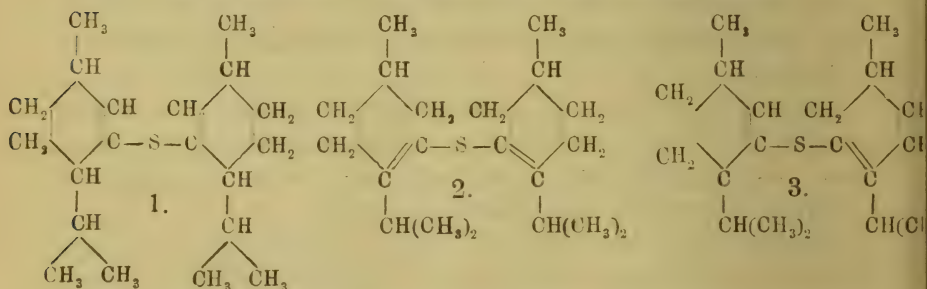
	Получено.	Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{S}$ .
C	78,30	78,34
H	11,10	11,11
S	10,54	10,45

Молекулярный вѣсъ, опредѣленный криоскопическимъ способомъ равенъ 305 вмѣсто 306 по теоріи (вѣсъ вещества 0,7939 гр.; бензола 20,345 гр.; депрессія  $0,64^\circ$ ).

Вещество представляется ненасыщеннымъ, такъ какъ присоединяетъ Br; для опредѣленія степени ненасыщенности я хотѣлъ получить бромюръ, но это мнѣ не удалось. 1 гр. сѣрнистаго ментена растворилъ въ сухомъ эфирѣ и прибавлялъ по каплямъ растворъ 1 гр. Br въ эфирѣ. Все время бромированія жидкость хорошо обезцвѣчивалась, но нѣсколько послѣднихъ капель дали неисчезающую окраску. По количеству прилитого брома можно заключить что въ сѣрнистомъ ментенѣ двѣ двойныхъ связи, такъ какъ присоединяется четыре атома брома. (По расчету, въ данномъ случаѣ, на 1 гр. вещества надо 1 гр. Br).

При выпариваніи эфира жидкость стала дымить, и остатокъ все время выдѣлялъ HBr, поэтому анализъ произвести было нельзя.

Относительно положенія двойныхъ связей пока положительно ничего нельзя сказать; тутъ возможны три конфигураціи:



Первая и вторая съ симметричнымъ расположеніемъ двойныхъ связей и третья съ несимметричнымъ; гдѣ онѣ находятся я еще не рѣшилъ.

Другіе циклическіе кетоны точно также вступаютъ въ реакцію съ  $\text{P}_2\text{S}_3$ , какъ наприм. камфора, метилгексанонъ и др. Объ этихъ соединеніяхъ будетъ сообщено впоследствии.



## Къ бензольной проблемѣ.

Ивана Остромысленскаго.

## I.

Среди предложенныхъ различными изслѣдователями формулъ строения бензола въ настоящее время не лишены значенія только слѣдующія двѣ: формула Кекулѣ, измѣненная Кнорромъ, Тиле, Кневенегелемъ и др. и формула Армстронга-Вайера.

Вопросъ о томъ, имѣются-ли въ ядрѣ бензола этиленовыя связи, до сихъ поръ еще является основнымъ вопросомъ такъ назыв. «бензольной проблемы». Безусловно невозможно устанавливать наличность этихъ связей въ различныхъ соединенияхъ только по количеству того времени, или той степени теплоты, которая необходима веществу для обезцвѣчиванія бромной воды, или щелочнаго раствора хамелеона, — какъ это дѣлается многими изслѣдователями. Мы лишены какой-бы то ни было единицы для сравненія. Вспомнимъ только, что лучшая метода отдѣленія амиленовъ, получающихся при нагреванія свишнаго масла съ хлористымъ цинкомъ, основывается на той существенно различной быстротѣ, съ которой эти амилены присоединяютъ йодоводородную кислоту съ разрывомъ двойныхъ связей.

Точно также и сила реагентовъ не даетъ никакихъ указаній въ данномъ смыслѣ. Амальгама натрія принадлежитъ безусловно къ числу сильнѣйшихъ восстановительныхъ реагентовъ, примѣненіе ея оказалось однако необходимымъ и при восстановленіи нѣкоторыхъ тѣлъ съ этиленовыми связями, — напр. при восстановленіи коричной кислоты. Далѣе, примѣсъ посторонняго вещества, подчасъ недоступная анализу, нерѣдко замедляетъ до полной остановки одну изъ имѣющихъ произойти реакцій въ пользу другой.

Бензолъ, какъ и нѣкоторые его гомологи, смѣшанный съ избыткомъ галонда, присоединяетъ этотъ послѣдній на солнечномъ свѣтѣ при обыкновенной температурѣ. Въ результатѣ присоединенія получается непосредственно шестигалондный продуктъ. При присоединеніи же водорода производными бензола при дѣйствіи амальгамы натрія могутъ быть изолированы подѣ-часъ всѣ теоретически возможные промежуточные тѣла (ди, тетра и гексагидропроиз-

водныя). Такимъ обр. при реакціяхъ присоединенія галондовъ и водорода бензолъ и его производныя ведутъ себя, повидимому, какъ соединенія съ ненасыщеннымъ средствомъ.

Разрабатывая однако тему настоящей работы мы, силою фактовъ, пришли къ выводу, что никакіе несомнѣнные, рѣшающіе вопросъ реагенты на этиленовыя связи до настоящаго времени еще не обнаружены. Отношеніе тѣлъ къ бромной водѣ и щелочному раствору  $\text{KMnO}_4$  почти такое-же конститутивное свойство ихъ, какъ показатель преломленія—физическая постоянная, отражающая на себѣ иногда мельчайшія различія въ строеніи изомерныхъ частицъ.

Для подтвержденія высказанной мысли остановимся лучше всего на нѣкоторыхъ точно установленныхъ наблюденныхъ фактахъ.

1. Циклопентадиенъ, какъ и фурфуранъ, обезцвѣчиваетъ на холоду щелочной растворъ  $\text{KMnO}_4$  и бромную воду—почти моментально. Тіофенъ—напротивъ того—при обыкновенной температурѣ остается внѣ дѣйствія этихъ реагентовъ; по своей устойчивости онъ близокъ къ бензолу. Подобно тіофену ведетъ себя и пирролъ. Въ строеніи всѣхъ названныхъ тѣлъ несомнѣнно присутствуютъ этиленовыя связи <sup>1)</sup>.

2. Хромовая кислота сжигаетъ ортопроизводныя бензола до воды и угольной кислоты, но окисляетъ его парапроизводныя въ хиноны.

3. Двойная связь этиловаго эфира дикарбнитетракарбоновой кислоты отличается необычайной устойчивостью. Соединеніе это не способно присоединять брома ни при какихъ условіяхъ <sup>2)</sup>; а эфиры насыщенной тетракарбоновой кислоты ацетилена при дѣйствіи хлора *приобрѣтаютъ* этиленовую связь, переходя въ выше упомянутый эфиръ дикарбнитетракарбоновой кислоты <sup>3)</sup>.

4. Въ группѣ  $\text{—CH=CH—}$  среднего ядра фентантрена по однимъ признакамъ имѣется, а по другимъ не имѣется этиленовой связи.

<sup>1)</sup> Если принять въ тіофенѣ и пирролѣ такъ назыв. «центральныя» связи сообщающія имъ чрезвычайную устойчивость, то сдѣлалось-бы между прочимъ непонятнымъ, почему-же гидрированныя производныя бензола, какъ и хиноны лишены этихъ центральныхъ связей? Особенно слабую сторону гипотезы Армстронга-Байера Марквальдъ видитъ именно въ томъ, что число шесть является для центральныхъ связей почему-то фатальнымъ. Ср. «Die Benzoltheorie». 1897, 24. W. Marckwald.

<sup>2)</sup> Conrad. Berl. Ber. 14. 619 (1881).

<sup>3)</sup> Bischoff. Berl. Ber. 24. 2024 (1891).

5. Общеизвѣстенъ методъ полученія ненасыщенныхъ кислотъ—путемъ окисленія соотвѣствующихъ алдегидовъ. (Акролеинъ-акриловая кислота, аллиловый спиртъ).

6. Пирронъ несмотря на наличность двухъ этиленовыхъ связей ведетъ себя при восстановленіи какъ соединеніе съ ненасыщеннымъ сродствомъ.

7. Гидроксильныя группы сильно понижаютъ устойчивость бензольнаго ядра. Флороглуцинъ, подчиняясь правилу Эрленмейера, реагируетъ какъ трикетонъ. Калиевая соль гексаоксибензола взрываетъ на воздухѣ.

8. Бензолъ въ присутствіи  $AlCl_3$  окисляется въ феноль, въ то время какъ многіе его парапроизводныя даютъ при окисленіи хиноны.

9. Восстановленіемъ паранитроанилина первоначально получается парафенилгидроксиламинъ,—тѣло само по-себѣ переходящее въ фенилендинимидъ. Если «центральныя» или вообще какія бы то ни было гипотетическія связи имѣли бы мѣсто въ дѣйствительности, то было бы совершенно непонятнымъ, какимъ-же образомъ эти необычайно-устойчивыя связи добровольно превращаются въ высшей степени неустойчивыя этиленовыя,—причемъ тѣло само-по-себѣ интрамолекулярно отщепляетъ частицу воды?

Точно также непонятенъ и переходъ флороглуцина въ кето-форму <sup>1)</sup>. Бензойная формула Кекулэ, опираясь на упомянутое выше правило Эрленмейера, даетъ самое простое и вполне обоснованное объясненіе этому переходу. Согласно правилу гидроксильная группа не можетъ находиться у атома углерода, связаннаго съ сосѣднимъ углемъ двойной связью. Правило Эрленмейера является такимъ образомъ болѣе точнымъ и строгимъ показателемъ этиленовыхъ связей, чѣмъ бромная вода, или марганцовокалиевая соль. Здѣсь кстати мы отмѣтимъ еще одинъ признакъ наличности этиленовыхъ связей въ различныхъ углеводородахъ: атомъ хлора при углеродномъ атомѣ, связанномъ съ сосѣдней группой этиленовой связью, какъ извѣстно лишается обычной склонности своей къ двойнымъ замѣщеніямъ; атомы хлора, вошедшіе въ бензольное ядро, обладаютъ чрезвычайной неподвижностью; вмѣсто того, чтобы отнести этотъ фактъ насчетъ наличности этиленовыхъ связей въ ядрѣ, большинство изслѣдователей и среди нихъ напр. Викторъ

<sup>1)</sup> Cp. Baeyer, Lieb. Ann. 269. 188.



Мейеръ, Якобсонъ и Голлеманъ<sup>1)</sup>, видятъ въ немъ почему-то проявленіе особыхъ «ароматическихъ» свойствъ бензола.

10. Этиленовыя связи хиноновъ не допускаютъ обнаружить себя реагентами на этиленовыя связи.

11.  $\alpha$ -Кротоновая кислота можетъ быть восстановлена въ масляную кислоту лишь съ необычайнымъ трудомъ.

12. Гербъ<sup>2)</sup> устанавливаетъ слѣдующее положеніе: «двѣ двойныхъ связи только тогда въ состояніи присоединить четыре атома брома, если они не связаны непосредственно другъ съ другомъ—при помощи одной и той-же группы. Гидрокислоты бензола 1,3;  $\Delta$  1,5 даютъ «только дибромиды;  $\Delta$  1,4;  $\Delta$  2,5 — напротивъ только тетрабромиды. Муконовая кислота присоединяетъ четыре атома брома. (Ср. «сопряженные системы Тиле»).

13. Нѣкоторыя ненасыщенные карбоновыя кислоты сгораютъ при дѣйствіи марганцовокаліевой соли до щавелевой и угольной кислотъ въ то время, какъ другія изъ нихъ при той же обработкѣ сохраняютъ неприкосновеннымъ даже свое кольцо<sup>3)</sup>.

Уже приведенные примѣры позволяютъ сдѣлать заключеніе, что отношеніе тѣлъ при процессахъ окисленія и присоединенія вообще—въ частности-же къ марганцовокаліевой соли и бромной водѣ—зависитъ какъ отъ типовъ присутствующихъ атомовъ и атомныхъ группъ, такъ и отъ всего строенія ихъ молекулъ.

Одна только наличность этиленовыхъ связей далеко не обуславливаетъ этого отношенія. Говоря другими словами, марганцовокаліевая соль и бромная вода не могутъ служить реагентами на этиленовыя связи.

Возникаетъ вопросъ — какими-же особенностями въ строеніи частицъ обуславливается огромная разниа между гидрированными и не гидрированными производными бензола?

Кромѣ совершенно своеобразнаго распредѣленія связей въ шестистороннемъ ядрѣ (поперемѣнно простыя и двойныя связи) слѣдуетъ обратить вниманіе еще на одну, съ этой цѣлью насколько мнѣ извѣстно пока не затронутую, особенность тѣлъ ароматическаго

<sup>1)</sup> Hollemann. «Lehrbuch der organischen Chemie» 105. V. Meyer und Paul Jacobson. Lehrb. B. 2. 113—114. (1902).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 258. 2. Тамъ же 256, 26 и 269, 191.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 258. 169; 269. 73; 258. 164; 269. 174; 266. 174. Ср. Z. Goose «Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe» 1898. 24—29.

ряда: въ то время, какъ атомы тѣлъ жирнаго ряда слѣдуетъ разсматривать какъ расположенные въ пространствѣ—центры тяжести атомовъ и группъ въ негидрированныхъ производныхъ бензола лежать какъ извѣстно въ одной плоскости<sup>1)</sup>).

Было-бы страннымъ, чтобы эта своеобразность строенія не придала особенныхъ свойствъ ароматическимъ тѣламъ.

Въ настоящей статьѣ нѣтъ къ сожалѣнію мѣста подробному критическому разбору распространеннаго въ послѣднее время ученія Тиле о природѣ двойныхъ связей. Мы остановимся лишь на сопоставленіи нѣкоторыхъ фактовъ съ непосредственными выводами этого ученія.

1) Согласно гипотезѣ Тиле — тіофенъ, пирроль и пирронъ



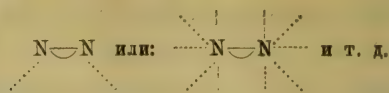
должны были-бы вести себя, какъ соединенія съ ненасыщеннымъ средствомъ,—такъ какъ каждый изъ нихъ обладаетъ свободными средствами (Krypto-Valenzen), взаимно ненасыщающимися; на самомъ дѣлѣ тѣла эти, какъ уже было упомянуто, близко стоятъ по своей устойчивости къ бензолу и щелочнаго раствора марганцовокаліевой соли или бромной воды—не обезцвѣчиваютъ.

2) Гипотеза Тиле могла-бы имѣть значеніе только лишь въ томъ случаѣ, если-бы выводы ея, сообразно ея природѣ, распространялись на всѣ тѣла съ ненасыщеннымъ средствомъ. На самомъ дѣлѣ она приложима лишь къ соединеніямъ съ этиленовыми связями. Не безъинтересно подчеркнуть и въ данномъ случаѣ указанное нами раньше вліяніе строенія тѣлъ на ихъ отношеніе къ реагентамъ; группа— $N=CH$ —напр. въ ціануровой кислотѣ—не реагируетъ съ щелочнымъ растворомъ  $KMnO_4$  и бромной водой даже при кипяченіи; алдегиды и кетоны даютъ рядъ продуктовъ присоединенія, а при окисленіи—кислоты.

3. Гипотеза Тиле, объясняя неустойчивость тѣлъ наличностью свободныхъ дополнительныхъ средствъ, должна неизбѣжно требовать еще большей неустойчивости отъ тѣлъ съ т. назыв. тройными и т. д. связями, напр.  $N \equiv N$ , или  $N \equiv N$ .

<sup>1)</sup> Le Bel. Bull. Soc. chim. 8. 98 (1887). Lewkowitsch, Journ. Chem. Soc. 1888; 781; Berl. Ber. 16. 1567 (1883).

Недѣятельный азотъ, строеніе котораго мы можемъ представить себѣ сообразно гипотезѣ Тиле не иначе какъ:



находясь въ постоянномъ соприкосновеніи съ кислородомъ воздуха не окисляется въ теченіе цѣлыхъ тысячелѣтій.

Вскорѣ послѣ того, какъ Кекуле <sup>1)</sup> опубликовалъ свою схему бензола, Ладенбургъ <sup>2)</sup> показалъ, что схема эта не въ состояніи объяснить наличности только трехъ изомеровъ двузамѣщенныхъ бензоловъ. Положенія 1:2 и 1:6—всегда и 1:3 и 1:5 при не-одинаковыхъ замѣстителяхъ не идентичны.

Если-бы схема Кекуле отвѣчала дѣйствительности, то двузамѣщенные бензолы должны были бы существовать по меньшей мѣрѣ въ четырехъ изомерахъ. Многочисленныя попытки розыскать этотъ четвертый изомеръ оказались безуспѣшными и были отброшены послѣ того какъ Ладенбургъ <sup>3)</sup> показалъ, что положенія 1:2 и 1:6 въ ядрѣ бензола—идентичны. Опыты Ладенбурга приняты были за безспорное доказательство высказаннаго положенія. Приверженцы бензольной схемы Кекуле вынуждены были разработать впервые предложенную самимъ Кекуле т. наз. осцилляціонную (Oscillationshypothese) для того, чтобы быть въ состояніи объяснить наличность только трехъ изомеровъ при двузамѣщенныхъ бензолахъ. Осцилляціонная гипотеза на дѣлѣ не въ состояніи объяснить этого противорѣчія. Если принять, что двойныя связи бензольнаго ядра такъ или иначе способны непрерывно вращаться вокругъ центра шестиугольника, или, какъ выражается Кноррь—«течь» («flüssend Doppeltbindungen»), то всѣ дву-, три-, пяти- и шестизамѣщенные бензолы должны были бы существовать въ видѣ своеобразныхъ изомеровъ, до сихъ поръ не наблюдавшихся. Изомерія эта должна бы была обусловиться различнымъ направленіемъ вращенія двойныхъ связей ядра.

Осцилляцію двойныхъ связей ядра совершенно своеобразно пред-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. [2]. 3. 98. Lieb. Ann. 137. 129.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 2, 140.

<sup>3)</sup> Ladenburg, «Theorie der aromatischen Verbindungen», Braunschweig 7819.



ставляетъ себѣ въ последнее время Кневенегель <sup>1)</sup>); основой его гипотезы являются два общепринятыхъ положенія: 1) «Атомы, обладающіе массой, находятся внутри молекулы въ непрерывномъ энергичномъ (lebhaften) движеніи».

2) «Четыре сродства атома углерода—или лучше четыре точки наибольшаго притяженія—какъ радіусы шара, расходясь изъ общаго центра, направлены къ точкамъ соприкосновенія описаннаго около этого шара—или къ четыремъ угламъ вписаннаго въ него—театраэдра».

Сущность гипотезы состоитъ именно въ томъ, что Кневенегель предполагаетъ вращеніе двухъ сосѣднихъ атомовъ углерода въ какомъ нибудь соединеніи — различно направленнымъ—по часовой стрѣлкѣ и въ сторону, ей противоположную.

Бензольная формула Кневенегеля можетъ быть выражена при помощи слѣд. схемы:

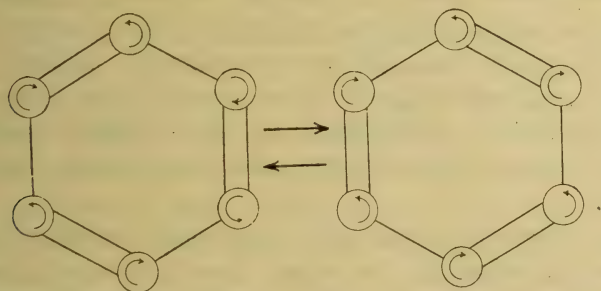


Схема эта требуетъ наличности двухъ необычно близкихъ другъ къ другу изомерныхъ формъ уже при однозамѣщенныхъ бензолахъ, такъ какъ атомы углерода, вращающіеся по различнымъ направленіямъ, не идентичны между собой. Такого рода «мотоизомеры» представляютъ изъ себя по Кневенегелю тѣ различныя модификаціи ароматическихъ тѣлъ, наличность которыхъ отнесена была до сихъ поръ къ области явленій т. назыв. физической изомеріи.

Фактъ, что многія органическія и неорганическія вещества, которыя съ бензольнымъ ядромъ ничего общаго не имѣютъ, точно также, какъ и сами элементы, выступаютъ нерѣдко въ совершенно аналогичныхъ модификаціяхъ, не вполне объясненъ Кневенегелемъ. Существованіе такого рода модификацій можетъ быть отнесено на счетъ болѣе или менѣе аналогичныхъ интрамолекулярныхъ пертурбацій.

<sup>1)</sup> Knevenagel. Berl. Ber. 36. 2803 (1903).

Такъ по Леману <sup>1)</sup> каждое тѣло обладаетъ только лишь одной ему свойственной кристаллической формой. Но присоединяясь къ взгляду Лемана,—Кневенагель упускаетъ изъ виду, что многія тѣла ароматическаго ряда, модификаціи которыхъ могли-бы быть признаны мотонизомерами, существуютъ не только въ двухъ теоретически возможныхъ формахъ, но подчасъ въ 3, 4, 5 и т. д.; соотношенія всѣхъ этихъ формъ другъ къ другу—одни и тѣ-же.

Оба указанныхъ противорѣчія примиряются однако тѣмъ несомнѣннымъ фактомъ, что въ большинствѣ случаевъ нѣтъ точнаго критерія для различія физическихъ изомеровъ отъ химическихъ. Полиморфныя разновидности веществъ могутъ существовать рядомъ съ трудно отличимыми отъ нихъ мотонизомерными формами.

И Кневенагель, ссылаясь на труды Вегшейдера <sup>2)</sup> и требуя при каждомъ частномъ случаѣ явленія полиморфіи особыхъ доказательствъ, становится повидимому на ту-же точку зрѣнія.

До послѣдняго времени различныя гипотезы о природѣ движенія атомовъ внутри молекулъ не имѣли успѣха потому, что они не были доступны никакой экспериментальной повѣркѣ. Въ настоящее время есть основанія предполагать, что «Динамохимія» или «Мотохимія», выдѣлившись въ особую вѣтвь, займетъ въ послѣдствіи такое-же почетное мѣсто въ нашей наукѣ, какъ и стереохимія.

При установленіи строенія различныхъ соединений сплошь и рядомъ наблюдается въ наше время, какъ это наблюдалось и передъ установленіемъ основъ пространственной химіи, недостаточность общепринятыхъ структурныхъ схемъ и шаблоновъ. Такъ наличность четырехъ коричныхъ кислотъ стоитъ въ прямомъ противорѣчіи съ теоріей.

Согласно гипотезѣ Кневенагеля коричная кислота должна существовать въ четырехъ изомерныхъ формахъ (двѣ цисъ и двѣ трансъ мотонизомерныя формы). Послѣднія изслѣдованія К. Шаума и Шенбека <sup>3)</sup> сдѣлали химическую изомерность бензофенона почти несомнѣнной. Гипотеза Кневенагеля, предполагая, что двойныя связи въ обоихъ бензольныхъ ядрахъ этого тѣла вращаются или по одному и тому-же, или по различнымъ направленіямъ—не только объясняетъ изомерию въ данномъ случаѣ, но и создаетъ возмож-

<sup>1)</sup> Molekularphysik. 2. 413.

<sup>2)</sup> Monatshefte. 14. 386 (1893).

<sup>3)</sup> Annalen der Physik. 8. 652.

ность дальнѣйшихъ обобщеній и—что самое важное—ихъ непосредственной экспериментальной провѣрки.

Кромѣ того гипотеза Кневенагеля даетъ объясненіе, какъ поведенію этиленовыхъ связей въ «сопряженной» системѣ Тиле, такъ и цѣлому ряду другихъ фактовъ. Однозамѣщенные бензолы даютъ при введеніи новыхъ группъ—въ зависимости отъ температуры опыта—различные продукты. Такъ дѣйствіемъ хлора на кипящій толуолъ получаютъ хлористый бензилъ, хлористый бензилиденъ и наконецъ треххлористый бензилъ, въ то время какъ при низкихъ температурахъ галогидъ вступаетъ всегда непосредственно въ ядро. Нѣкоторые однозамѣщенные бензолы даютъ при опредѣленныхъ температурахъ опыта мета-, а при другихъ темп. орто- и пара-производныя. Только бензольная формула Кневенагеля, предполагая, что высокая температура такъ или иначе имѣетъ характеръ движенія атомовъ внутри молекулъ, можетъ дать объясненіе разсматриваемымъ фактамъ.

Изслѣдованіе физическихъ постоянныхъ бензола и производныхъ его въ конечномъ результатѣ подтвердило наличность въ бензойномъ ядрѣ этиленовыхъ связей <sup>1)</sup>. Слабымъ мѣстомъ бензольной схемы Кекулѣ является такимъ образомъ только лишь недостаточность изомерныхъ формъ при нѣкоторыхъ производныхъ бензола. Вотъ почему прежде чѣмъ приступать къ выработкѣ новаго метода опредѣленія строенія бензола, мы рѣшили сосредоточить все вниманіе наше на подробномъ изученіи случаевъ изомеріи среди его производныхъ.

## II.

Имѣются-ли достаточныя данныя признать существованіе мотиизомеровъ указанного Кневенагелемъ типа?

Для экспериментальной разработки поставленнаго вопроса нами разыскивались среди такъ называемыхъ полиморфныхъ видоизмненій различныхъ производныхъ бензола тѣ, существованіе которыхъ не могло-бы быть объяснено явленіемъ физической изомеріи.

1. Двѣ модификаціи *o*-нитротолуола. *o*-Нитротолуолъ при охлажденіи можетъ быть полученъ въ формѣ двухъ моди-

<sup>1)</sup> Обзоръ литературы см. Marckwald «*Über Benzoltheorie*». 1897.



фикацій — на чемъ и обоснованъ патентованный красочнымъ заводомъ Люціуса и Брюнинга способъ очистки технического *o*-нитротолуола <sup>1)</sup>.

Уже давно извѣстная  $\alpha$ -модификація *o*-нитротолуола съ температурой плавленія —  $10,5^{\circ}$  получается легко простымъ замораживаніемъ жидкаго вещества, для чего обычно требуется переохлажденіе его до— $17^{\circ}$ . Большого труда стоитъ полученіе  $\beta$ -модификаціи. Относящіеся сюда отмѣченныя патентомъ данныя нами не могли быть подтверждены. По патенту «*o*-нитротолуоль затвердѣваетъ равнымъ образомъ, если онъ будетъ охлажденъ нѣсколько ниже— $4^{\circ}$ ,—но выше своей температуры затвердѣванія, лежащей при— $10,5^{\circ}$ ». При температурахъ отъ— $4^{\circ}$  до— $10^{\circ}$  *o*-нитротолуоль согласно нашимъ наблюденіямъ не можетъ быть приведенъ въ твердое состояніе ни при 24-хъ часовомъ спокойномъ стояніи, ни при взбалтываніи, растираніи, или размѣшиваніи его съ различной быстротой <sup>2)</sup>. Нами установлены были охладительныя бани постоянной температуры въ— $4^{\circ}$ ,— $5^{\circ}$ ,— $6^{\circ}$ — $7^{\circ}$ ,— $8^{\circ}$ ,— $10^{\circ}$ ; но ни въ одной изъ нихъ *o*-нитротолуоль не затвердѣлъ <sup>3)</sup>. Являлось такимъ образомъ необходимымъ прежде всего выработать методу полученія  $\beta$ -модификаціи.

Много разъ наблюдалось различными изслѣдователями, что сильно нагрѣтыя расплавленныя массы нѣкоторыхъ веществъ затвердѣваютъ при быстромъ охлажденіи въ формѣ новыхъ—по сравненію съ полученными обычнымъ путемъ—физически-изомерныхъ модификацій <sup>4)</sup>. К. Шаумъ приписывалъ первоначально эту своеобразность веществъ вліянію скорости охлажденія <sup>5)</sup>.

При быстромъ охлажденіи до— $20^{\circ}$  свѣжіе перегоны *o*-нитротолуола затвердѣваютъ, въ зависимости отъ температуры, при которой они были собраны, иногда въ формѣ  $\alpha$ -, иногда въ формѣ  $\beta$ -модификаціи. Свѣжія фракціи перегонки, собранныя отъ  $218^{\circ}$  до  $221^{\circ}$ , затвердѣваютъ всегда въ  $\alpha$ -формѣ; фракціи  $221^{\circ}$ — $224^{\circ}$ —на-

<sup>1)</sup> D. R.-P. Kl. 12. № 158219.

<sup>2)</sup> По Бекману быстрота размѣшиванія при охлажденіи іодистаго метилена имѣетъ вліяніе на появленіе той или другой его формы. [Zeit. phys. Chem. 46. 853. (1903)].

<sup>3)</sup> *o*-Нитротолуоль былъ полученъ нами отъ Кальбаума, какъ «chemisch rein» и какъ «technisches produkt»; отъ Мерка: «reinst». При повторныхъ опытахъ мы пользовались приготовленнымъ лично нами нитрованіемъ толуола и очищеннымъ многократной перегонкой препаратомъ.

<sup>4)</sup> O. Lehmann. Molekularphysik. 194—219. (1888).

<sup>5)</sup> K. Schaum, „Die Arten der Isomerie“ 1897.

противъ того въ  $\beta$ -формѣ. *o*-Нитротолуолъ кипитъ при  $218^{\circ}$ . Его фракціи  $221^{\circ}$ — $224^{\circ}$  собраны слѣдовательно охлажденіемъ перегрѣтыхъ паровъ <sup>1)</sup>. Обстоятельство это создаетъ впечатлѣніе, какъ будто уже между погонами  $221^{\circ}$ — $224^{\circ}$  и обыкновенной нормально перегнанной жидкости—есть разница; другими словами, будто изомерія даннаго случая связана не только лишь съ твердымъ состояніемъ веществъ: обѣ жидкости при однихъ и тѣхъ-же внѣшнихъ условіяхъ затвердѣваютъ въ формѣ двухъ различныхъ между собою модификацій—слѣд. они различны. Наблюденіе это почти совпадаетъ съ сдѣланными К. Шаумомъ при опытахъ съ бензофенономъ <sup>2)</sup>.

Нами были опредѣлены нѣкоторыя физическія постоянныя обоихъ жидкихъ *o*-нитротолуоловъ, а именно показатель преломленія свѣта, электромагнитное вращеніе плоскости поляризаціи и удѣльный вѣсъ обоихъ жидкостей. Соотвѣтственные постоянныя оказались въ предѣлахъ ошибокъ опыта—въ обоихъ случаяхъ одинаковыми.

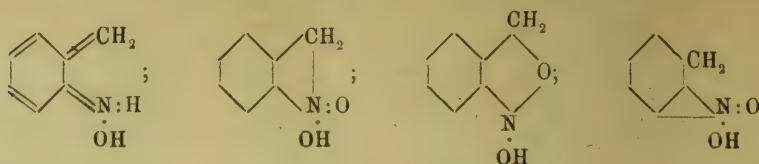
Вѣсъ пикнометра.	Пикнометръ и вода.	Удѣльн. вѣсъ погоновъ собранныхъ отъ $218^{\circ}$ до $221^{\circ}$ .	Удѣльн. вѣсъ погоновъ собранныхъ отъ при $222^{\circ}$ .	Температура опыта.
18,8258.	44,7666.	1,15841 1,15850 1,15846	1,15843 1,15847 1,15844	30,05°

Несомнѣнное обоснованіе для химической изомеріи хотя такимъ образомъ и не было найдено, — но отмѣченное нами физическое изслѣдованіе не можетъ быть принято, какъ доказательство идентичности обоихъ жидкостей: скорость превращенія двухъ таутомерныхъ формъ другъ въ друга подчасъ почти безконечно велика. Кромѣ того слѣдуетъ принять въ соображеніе, что при лѣвой и правой стереоизомеріи химическое поведение обоихъ формъ и всѣ физическія постоянныя ихъ за исключеніемъ одной—одинаковы.

<sup>1)</sup> Перегрѣваніе паровъ *o*-нитротолуола было вызвано употребленіемъ сравнительно малаго количества вещества въ перегонной колбѣ, которая при перегонкѣ всесторонне окружалась пламенемъ большой горѣлки Теклю.

<sup>2)</sup> K. Schaum und Schoenbeck: Ann. der Physik. 8. 655 (1903).

Принимая возможность въ данномъ случаѣ явленія таутомеріи, мы должны сказать, что структурныя формулы слѣд. типа:



несомнѣнно исключены, такъ какъ *o*-нитротолуолъ ни при какихъ условіяхъ температуры, согласно наблюденіямъ нашимъ: 1) въ КОН не растворяется, 2) съ FeCl<sub>3</sub> не даетъ окраски, 3) съ алкоголятами щелочныхъ металловъ не образуетъ солей.

Не исключена въ данномъ случаѣ только лишь возможность мотонизомеріи.

Затвердѣваніе свѣжаго, собраннаго при 222° погона въ формѣ β-модификаціи могло бы быть объяснено дѣйствіемъ какого-нибудь катализатора. Обычныя примѣси *o*-нитротолуола — это пара- и метанитротолуолы. Оказалось, однако, что при прививкахъ къ охлажденному до различныхъ температуръ жидкому *o*-нитротолуолу кристалловъ мета- и парасоединенія вещество затвердѣваетъ всегда въ формѣ α-модификаціи.

Мы нагревали *o*-нитротолуолъ въ теченіе пяти часовъ въ запаянной трубкѣ въ сожигательной печи до 175° — въ расчетѣ получить искомый катализаторъ среди его продуктовъ разложенія. Получилась при этомъ непрозрачная темнокоричневая подвижная жидкость своеобразнаго запаха, — не оказавшая при затвердѣваніи ортонитротолуола никакого каталитическаго воздѣйствія. Другая, выработанная нами, болѣе удобная въ экспериментальномъ отношеніи, метода полученія β-модификаціи, состоитъ въ слѣдующемъ: жидкое вещество погружаютъ въ охлаждающую смѣсь при —50° — 60° (твердая угольная кислота). Затвердѣваніе наступаетъ при этомъ въ неустойчивой α-модификаціи [правило постепенности превращеній], которая сама по себѣ по истеченіи очень короткаго промежутка времени (0,3—2 минуты при 10 куб. сант. вещества) закономерно превращается въ устойчивую β-форму. За время превращенія легко подмѣтить у отверстія пробирки своеобразный трескъ, — подобный тому, какой получается при ломаніи спички.

Такого рода метода полученія модификацій тѣлъ до настоящаго времени не примѣнялась. Она основывается на томъ, что скорость превращенія двухъ изомерныхъ формъ другъ въ друга, какъ из-



ство, увеличивается вмѣстѣ съ удаленіемъ окружающей температуры отъ точки превращенія. Приростъ этой скорости въ данномъ случаѣ несомнѣнно значительно превышаетъ то уменьшеніе ея, которое наступаетъ всегда вслѣдъ за пониженіемъ температуры.

При прививкѣ къ переохлажденному жидкому ортонитротолуолу кристалловъ его  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификацій затвердѣваніе имѣетъ мѣсто всегда въ формѣ привитаго кристалла.

$\alpha$ -Модификація кристаллизуется при осторожномъ охлажденіи въ формѣ длинныхъ звѣздовидныхъ скрѣпленныхъ другъ съ другомъ совершенно прозрачныхъ игolocекъ.  $\beta$ -Модификація обычно получается въ формѣ совершенно непрозрачныхъ бѣлоснѣжныхъ пучковъ.

При прививкахъ кристалловъ обѣихъ модификацій другъ къ другу  $\alpha$ -форма при всѣхъ температурахъ, лежащихъ не слишкомъ близко къ ея точкѣ плавленія, превращается въ  $\beta$  форму.

Обѣ модификаціи такимъ образомъ монокотропны.

Для того, чтобы приблизительно опредѣлить положеніе ихъ точки превращенія, нами наблюдалась скорость перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  при различныхъ температурахъ. Наполненная до половины  $\alpha$ -модификаціей пробирка была погружена въ охладительную баню, не снабженную войлокомъ, при  $-20^\circ$ . Брошенный въ нее кристалликъ  $\beta$ -модификаціи вызвалъ въ теченіе 20 минутъ превращеніе приблизительно  $\frac{1}{3}$  всей массы. Температура охладительной бани поднялась за это время до  $-19^\circ$  и дальнѣйшее превращеніе замѣтно замедлилось. При  $-10,8^\circ$  (эта температура была установлена постоянной) скорость превращенія  $\alpha \rightarrow \beta$  по крайней мѣрѣ практически равна нулю. Несомнѣнно такимъ образомъ, что искомая точка превращенія лежитъ невдалекѣ отъ температуры плавленія  $\alpha$ -модификаціи ( $-10,56^\circ$ ).

Точка плавленія  $\beta$ -модификаціи оказалась лежащей при  $-4,14^\circ$ . Найденныя кріоскопическимъ методомъ молекулярныя депрессіи обѣихъ модификацій оказались равными:  $K_\alpha = 50,8$ ;  $K_\beta = 71,8$ . Подсчитанныя по формулѣ вантъ-Гоффа  $\left(\frac{0,02 T^2}{L}\right)$  удѣльныя теплоты плавленія обѣихъ модификацій:  $L_\alpha = 27,11$  кал.;  $L_\beta = 20,13$  кал. Молекулярныя теплоты плавленія расходятся такимъ образомъ  $W_\alpha = 3714$  кал.;  $W_\beta = 2758$  кал.;  $C_7H_7NO_2 = 137$ ) на 956 кал. Опредѣленная Бекманомъ такимъ же путемъ разница въ теплотахъ плавленія двухъ имъ открытыхъ модификацій іодистаго метилена составляетъ только  $(11,2 - 10,7) \cdot 268 = 134$  кал. <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeit. phys. Chemie. 46. 855 (1903).

Молекула раствореннаго въ *о*-нитротолуолѣ іода найдена состоящей изъ пяти атомовъ; молекула сѣры—изъ 10—11 атомовъ <sup>1)</sup>. Нами было также изслѣдовано, не способны ли и ближайшія производныя *о*-нитротолуола, по крайней мѣрѣ при аналогичныхъ условіяхъ, являться въ формѣ различныхъ модификацій.

Помѣщенные ниже въ маленькой таблицѣ тѣла оправдали это предположеніе. Модификаціи всѣхъ этихъ тѣлъ, какъ и *о*-нитротолуола, интересны въ особенности потому, что каждое изъ нихъ представляетъ изъ себя при обыкновенной температурѣ жидкость <sup>2)</sup>. При погруженіи вещества въ твердую угольную кислоту вначалѣ всегда появляется его нижеплавящаяся модификація—по истеченіи нѣкотораго времени сама по себѣ превращающаяся въ болѣе устойчивую форму. Нѣкоторымъ исключеніемъ является только *о*-хлорфенолъ. Разница въ точкахъ плавленія каждый разъ опредѣлялась нами прививкой соответственныхъ кристалловъ къ заранѣе переохлажденному въ бекманскомъ аппаратѣ жидкому веществу.

Разница точекъ плавленія двухъ модификацій.

1. <i>о</i> -Нитротолуолъ . . . . .	6,4°
2. <i>о</i> -Бромтолуолъ . . . . .	5,1°
3. <i>о</i> -Хлортолуолъ . . . . .	5,8°
4. <i>о</i> -Толупидинъ . . . . .	5,°
5. <i>о</i> -Хлорфенолъ . . . . .	7°

*о*-Хлорфенолъ, осторожно погруженный въ охлаждающую баню, при  $-50^{\circ}$  принимаетъ форму постепенно твердѣющей, совершенно прозрачной, напоминающей плавящееся стекло, массы. Эта «стеклообразная» (*glasig-feste*) масса вещества превращается уже при встряхиваніяхъ или размѣшиваніи ее стеклянной палочкой въ бѣлую, плавящуюся при  $0^{\circ}$  и кристаллизующуюся въ большихъ правильныхъ кубахъ модификацію. Последняя въ свою очередь при температурѣ отъ  $-10^{\circ}$  до  $-17^{\circ}$  превращается сама по себѣ въ другую, давно извѣстную, кристаллизующуюся въ развѣтвленныхъ иглокахъ вазелинообразную модификацію, температура плавленія которой лежитъ при  $+7^{\circ}$ .

Появленіе новой модификаціи *о*-хлорфенола при охлажденіи его

<sup>1)</sup> Подробный отчетъ этой части работы имѣть появиться въ ближайшихъ номерахъ «*Zeitschrift für physikalische Chemie*».

<sup>2)</sup> Разсматриваемое явленіе наблюдалось до настоящаго времени только при іодистомъ метилевѣ. Точки плавленія обѣихъ модификацій этого тѣла расходятся лишь на  $0,47^{\circ}$ . См. Бекманъ. Тамъ же.

до  $-50^{\circ}$  обуславливается несомнѣнно не тѣми причинами, какія имѣли мѣсто при  $\beta$ -модификаціи *o*-нитротолуола и другихъ тѣлъ выше помѣщенной таблицы. Каждая изъ двухъ модификацій *o*-хлорфенола представляетъ изъ себя въ опредѣленныхъ температурныхъ границахъ устойчивую форму; другими словами мы имѣемъ здѣсь дѣло съ неизвѣстнымъ до сихъ поръ примѣромъ явленія двухъ эвантіотропныхъ модификацій тѣла, при обыкновенной температурѣ жидкаго.

Нами неоднократно наблюдалась еще одна третья модификація *o*-хлорфенола съ температурой плавленія при  $-4,1^{\circ}$ ; точныя-же условія ея появленія нами не были установлены.

Изслѣдованіе соотвѣтственныхъ пара и метасоединеній въ томъ-же направленіи нами не производилось. Методъ пониженія температуры къ нимъ не приложимъ, такъ какъ большей частью они представляютъ изъ себя при обыкновенной температурѣ тѣла твердые. Съ другой стороны изслѣдованіе это представлялось намъ лишеннымъ особаго интереса, въ виду того, что по Кневенегелю даже однозамѣщенные бензолы должны-бы существовать въ формѣ двухъ модификацій <sup>1)</sup>.

## 2. Двѣ модификаціи 1:3:4 хлординитробензола.

Лаубенгеймеръ открылъ въ 1868 году четыре «физически-изомерныхъ» модификаціи 1:3:4 хлординитробензола, одна изъ которыхъ представляетъ изъ себя при нормальной температурѣ жидкость <sup>2)</sup>. Нашъ заинтересовала именно эта жидкая модификація, такъ какъ ея наличность при современномъ состояніи знаній не можетъ быть отнесена къ области явленій физической изомеріи.

1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  былъ полученъ нами по Лаубенгеймеру непосредственнымъ нитрованіемъ метаклорнитробензола. При кристаллизациі очищенного прессованіемъ, продолжительной промывкой водою и просушкой въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой вещества изъ эфирнаго раствора очень часто выдѣляется желтоватое трудно-подвижное масло. Послѣ полного удаленія эфира масло это начинаетъ медленно затвердѣвать, причемъ нѣкоторая часть его всегда остается неопредѣленно долгое время жидкой. Полужидкая кристаллическая масса эта плавится при  $37^{\circ}$  и оставляетъ на фильтро-

<sup>1)</sup> Knevenagel. Berl. Ber. 36. 2808. (1903).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 9. 760. Bodewig. Zeitschr. für Kryst. 1879. 3.384. Ср. далѣе Laubenheimer Berl. Ber. 9. 1828. 1876. Beilstein «Handbuch» III Auflage. 84.



вальной бумагѣ маслянистыя пятна. Отпрессованная на глиняной тарелкѣ и высушенная въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой при обыкновенной температурѣ въ теченіе мѣсяца — масса эта по прежнему остается пропитанной масломъ. При повторныхъ кристаллизаціяхъ — (нами было произведено до десяти кристаллизацій) примѣсь желтоватаго масла не отдѣляется отъ твердаго вещества. Если однако взболтать ее съ незначительнымъ количествомъ алкоголя, — то маслянистая примѣсь исчезаетъ, а отдѣленные, совершенно сухіе, окрашенные въ блѣдно-желтый цвѣтъ кристаллы на фильтровальной бумагѣ уже не оставляютъ ни малѣйшаго слѣда. Чтобы опредѣлить, не обусловливается-ли полужидкое состояніе вещества, полученнаго изъ эфирнаго раствора, — загрязненіями, или примѣсью постороннихъ веществъ, нами было произведено сжиганіе:

0,1535 гр. дали 18,3 куб. сант. N при 15° и 744 мм. д.  
 0,1115 „ „ 13,3 „ „ N „ 15° „ 744,5 „ „  
 0,1536 „ „ 0,1080 гр. AgCl.

Теорія для $C_6H_3N_2O_4Cl$ требуется		Найдено.
N	13,86	13,60; 13,68
Cl	17,50	17,38

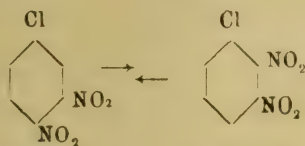
Сообразно результатамъ сжиганія неизбѣжно такимъ образомъ предположить, что примѣсь маслянистаго вещества есть изомеръ твердаго вещества. Быть можетъ въ результатѣ нитрованія метаклорнитробензола появляется взаимно-понижающая температуру плавленія смѣсь двухъ структурныхъ изомеровъ — или одинъ изъ нихъ, а именно до сихъ поръ неизвѣстный  $1:2:3 Cl(NO_2)_2C_6H_3$  — является при нормальной температурѣ жидкостью.

Для окончательнаго выясненія вопроса нами была предпринята фракціонированная кристаллизація большой массы полужидкаго вещества (122 гр.) изъ абсолютнаго алкоголя. Въ первыхъ фракціяхъ отдѣляется исключительно твердая модификація въ формѣ длинныхъ, безцвѣтныхъ, расположенныхъ пучками, иголокъ, не оставляющихъ на фильтровальной бумагѣ никакого слѣда. Послѣдующія фракціи становятся все богаче и богаче жидкимъ масломъ. Тѣмъ не менѣе получить жидкій изомеръ въ чистомъ видѣ намъ этимъ путемъ не удалось.

Отфильтрованная твердая модификація при кристаллизаціи изъ эфира частью вновь превращается въ жидкое масло, — которое по прежнему можно удалить взбалтываніемъ съ алкоголемъ. Превращеніе это имѣетъ мѣсто и въ томъ случаѣ, если твердая модифи-

кація будетъ расплавлена въ запаянной трубкѣ и нагрѣта въ теченіе 10—20 минутъ до  $40^{\circ}$ — $50^{\circ}$  и *постепенно* охлаждена до комнатной температуры <sup>1)</sup>).

Такъ какъ превращеніе:



при нормальной температурѣ невозможно, то структурная изомерія (Stellungsisomerie) является въ данномъ случаѣ вполне исключенной.

Въ цѣляхъ установки строенія обоихъ изомеровъ нами былъ произведенъ слѣдующій опытъ. Въ эфирный растворъ 1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  вводится при непрерывномъ размѣшиваніи предварительно просушенная въ колонкѣ съ натровой известью струя амміака при нормальной температурѣ. (Температура за время опыта падаетъ съ  $20^{\circ}$  до  $0^{\circ}$  и ниже). Насыщенный амміакомъ растворъ оставляютъ стоять до полного испаренія эфира. Осаждаются при этомъ два вещества—длинные, затѣйливо развѣтвленные иголки и жидкое краснаго цвѣта трудно подвижное масло. Отдѣленіе производятъ механическимъ путемъ. Для дальнѣйшей очистки твердое вещество отжимается на глиняной тарелкѣ до полного исчезновенія послѣднихъ капель краснаго масла и выкристаллизовывается изъ абсолютнаго алкоголя въ формѣ длинныхъ лимонно-желтыхъ иголочекъ. При повторныхъ кристаллизаціяхъ точка плавленія ихъ замѣтно измѣняется, исчезаетъ вмѣстѣ съ тѣмъ и желтая окраска. Выдѣлившееся при четвертой кристаллизаціи почти безцвѣтное вещество плавится при  $37,1^{\circ}$ ; при сохраненіи въ закрытой трубчкѣ оно вскорѣ теряетъ свою прозрачность, становится восковиднымъ и плавится уже при  $38,8^{\circ}$ . Несомнѣнно такимъ образомъ, что первоначальное вещество представляетъ изъ себя не измѣнившійся 1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , лишь загрязненный посторонними примѣсями <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Уже Лаубенгеймеръ показалъ, что жидкая модификація 1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  не идентична съ переохлажденной расплавленной массой вещества (Berl. Ber. 9. 760). Опыты Лаубенгеймера повторены и подтверждены нами.

<sup>2)</sup> По Лаубенгеймеру при обработкѣ сухимъ амміакомъ *алкогольного* раствора 1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  при обыкновенной температурѣ до полного насыщения получается 1:3:6 хлорнитроанилинъ, выдѣляющійся лишь по истеченіи 3—4-хъ дней и плавящійся при  $124^{\circ}$  (Berl. Ber. 9. 1826).

Для очистки одновременно получившагося красного масла нами была предпринята лишь тщательная промывка его холодной водой и продолжительная просушка въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой при обыкновенной температурѣ. По истеченіи одного мѣсяца масло это начало медленно затвердѣвать въ большія свѣтло-желтыя, красиво флуоресцирующія голубоватымъ свѣтомъ призмы—съ хорошо и всесторонне образованными плоскостями. Призмы эти начинаютъ вновь плавиться уже отъ теплоты рукъ. Точка плавленія ихъ не поддается опредѣленію. Результаты сжиганія осторожно отобранныхъ отдѣльныхъ кристалловъ довольно близко согласуются съ эмпирической формулой хлорнитроанилина.

0,5232 гр.	дали 0,8155 гр. $\text{CO}_2$ и 0,1323 гр. $\text{H}_2\text{O}$	
0,4917 „	„ 0,7392 „ $\text{CO}_2$ „ 0,1726 „ $\text{H}_2\text{O}$	
0,1172 „	„ 0,1010 „ $\text{AgCl}$	
0,1176 „	при 16,2 куб. сант. N при $13^\circ$ и 750 мм. д.	
	Найдено.	Теорія для $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ требуетъ.
C	42,5; 41,0	41,72
H	2,82; 3,7	2,93
N	15,98	16,27
Cl	21,33	20,54

Изъ 1:3:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  могли-бы быть получены только 3:6 или 4:6 хлорнитроанилинъ, изъ которыхъ первый плавится при  $124^\circ$  <sup>1)</sup>, а второй при  $115^\circ$  <sup>2)</sup>. До настоящаго времени не было вообще извѣстно ни одного хлорнитроанилина съ такой низкой точкой плавленія, какъ найденный нами.

Остается такимъ образомъ признать, что этотъ хлорнитроанилинъ есть производное жидкой модификаціи 1:3:4 хлорданитробензола. Его красная окраска обуславливается несомнѣннымъ присутствіемъ слѣдовъ  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,—такъ-какъ извѣстно, что хлорнитроанилины, какъ и хлординитробензолы, окрашиваются въ присутствіи щелочей въ интенсивно красный цвѣтъ <sup>3)</sup>.

Незначительный выходъ полученнаго нами хлорнитроанилина къ сожалѣнію не позволилъ намъ приступить къ установленію его строенія.

<sup>1)</sup> и <sup>2)</sup> Körner. Journ. pr. Ch. 1875. 351. Bamberger. Berl. Ber. 30. 1261 Laubenheimer. Berl. Ber. 9. 1826.

<sup>3)</sup> Ср. V. Meyer. Berl. Ber. 27. (1894). Нами лично констатировано это явленіе при 3:6—, 2:5—, 4:5— $\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3$  и при 1:2:4—, 1:3:4—, 1:2:6— $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ .



3. Двѣ модификаціи 1:2:4 хлординитробензола.

Юнгфлейшъ былъ первымъ изслѣдователемъ, констатировавшимъ явленіе физической изомеріи среди органическихъ соединеній. Въ 1868 году онъ нашелъ, что полученный имъ непосредственнымъ нитрованиемъ ортохлорнитробензола—или монохлорбензола—1:2:4 хлординитробензолъ существуетъ въ формѣ двухъ «физически-изомерныхъ» модификацій<sup>1)</sup>. Одна изъ нихъ неустойчивая — плавится при 42° и превращается въ другую устойчивую модификацію съ темпер. плавленія 50°—уже при прикосновеніи съ кристалликомъ этой послѣдней. Обѣ модификаціи ведутъ себя въ химическомъ отношеніи по Юнгфлейшу совершенно различно. Такъ  $\beta$ -1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  — съ темп. плавленія 43°—даетъ при частичномъ восстановленіи оловомъ и  $\text{HCl}$  хлорнитроанилинъ, плавящійся при 89° и совершенно отличный отъ хлорнитроанилина, который получается при той-же обработкѣ  $\alpha$ -модификаціи 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  и плавится по Клаусу при 116°—117°.

Оствальдъ посвящаетъ описанію этихъ модификацій нѣсколько страницъ своей «Allgemeine Chemie»<sup>1)</sup>. Приписывая имъ природу физическихъ изомеровъ, Оствальдъ находитъ однако «положеніе вещей въ данномъ случаѣ не совсѣмъ простымъ,—такъ-какъ обѣ модификаціи и въ химическомъ отношеніи ведутъ себя не одинаково». «Изслѣдованіе, думаетъ Оствальдъ, не обратимы ли оба полученныхъ изъ  $\alpha$  и  $\beta$ -1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  — хлорнитроанилина при тѣхъ-же условіяхъ другъ въ друга было-бы не безынтереснымъ; исчезли-бы, такимъ образомъ, аномаліи случая».

Въ 1887 году Клаусъ получилъ восстановленіемъ 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  при помощи соляной кислоты и хлористаго олова два структурно-изомерныхъ хлорнитроанилина, изъ которыхъ одинъ (главный продуктъ) плавится при 116°—117°; другой при 102°—103° (выходъ незначителенъ).

Въ сноскѣ своей работы Клаусъ замѣчаетъ: «относительно восстановленія  $\alpha$ -динитрохлорбензола въ литературѣ имѣется только лишь старое показаніе Юнгфлейша; но такъ какъ температура плавленія полученнаго восстановленіемъ тѣла опредѣлена Юнгфлейшемъ въ 89°—то нѣтъ сомнѣнія, что изслѣдователь этотъ не имѣлъ въ рукахъ чистаго хлорнитроанилина».

Клаусъ оперировалъ очевидно лишь съ одной и той-же моди-

<sup>1)</sup> Ostwald. «Allgemeine Chemie» 2-te Auflage 2, 2 401.

фикаціей  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , такъ какъ въ цитированной работѣ онъ не упоминаетъ другую ни однимъ словомъ.

Бейльштейнъ <sup>1)</sup>—основываясь по всѣмъ вѣроятіямъ на химическомъ различіи рассматриваемыхъ модификацій, приписываетъ неустойчивой изъ нихъ структуру 1:2:6 хлординитробензола. При нитровании *o*-хлорнитробензола, или моноклорбензола появляются по Бейльштейну 1:2:4 и 1:2:6  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  одновременно. Между прочимъ онъ говоритъ; «при соприкосновеніи съ кристалликомъ 1:2:4 хлординитробензола 1:2:3  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  переходитъ въ 4 хлоръ 1:3 динитробензолъ» <sup>2)</sup>.

Отсюда вытекаетъ непосредственно, что замѣстители бензольнаго ядра обладаютъ подѣ частью способностью при нормальной температурѣ обмѣниваться своими мѣстами. Если-бы это было дѣйствительно такъ, то намъ пришлось-бы констатировать нѣкоторый произволъ явленій, при господствѣ котораго врядъ-ли могла-бы быть рѣчь объ установкѣ строенія тѣла ароматическаго ряла.

Приступая къ этой части работы мы объясняли себѣ изомерию двухъ 1:2:4 хлординитробензоловъ или различнымъ распределеніемъ двойныхъ связей въ ядрѣ, или-же мотонизомеріей типа, указаннаго Кневенегелемъ. 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  былъ полученъ нами нитрованіемъ кальбаумовскаго *o*-хлорнитробензола («puriss.», темп. плавленія 32°—33°) смѣсь 20 гр. *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$  + 100 гр. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 гр. красной дымящейся азотной кислоты (уд. вѣсѣ 1,52) нагревалась нами въ кипящей водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе одного часа. Послѣ осажденія реакціонной смѣси водой (три литра) сырой продуктъ былъ отжатъ на глиняной тарелкѣ, растертъ въ порошокъ, старательно смытъ водою и послѣ просушки въ сушильномъ шкафу до 30°—откристаллизованъ изъ эфира. Полученный такимъ образомъ препаратъ плавится при 50° и не даетъ съ сѣрнокислымъ растворомъ дифениламина никакой окраски.

Выходъ составляетъ 85% теоретическаго количества <sup>3)</sup>. При осажденіи сырого продукта водой послѣдній выдѣляется въ большей части своей въ формѣ желтоватаго масла,—за исключеніемъ не-

<sup>1)</sup> Beilstein. Handbuch 2, 84 (III Auflage).

<sup>2)</sup> Въ лексиконѣ Рихтера приведена даже литература объ до сихъ поръ еще неизвѣстномъ 1:2:6  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ . См. Richter «Lexikon der Kohlenstverb.» 1, 1200.

<sup>3)</sup> Юнгфлейшъ не даетъ точныхъ указаній для установки 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ .

значительнаго количества плавающего въ водной жидкости въ формѣ рыхлыхъ бѣлыхъ кристалликовъ и по истеченіи нѣкотораго времени всплывающаго на поверхность. Чтобы непосредственно получить неустойчивую  $\beta$ -модификацію  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , слѣдуетъ тщательно раздѣлить жидкое масло отъ затвердѣвшаго вещества при помощи раздѣлительной воронки и нѣсколько разъ промыть его горячей водой. Полученное такимъ образомъ масло, помѣщенное въ объемистую колбу, охлаждають непрерывной струей холодной воды при  $0^\circ$  съ безостановочнымъ взбалтываніемъ колбы. Если охлажденіе масла будетъ вызвано во всѣхъ его частяхъ одновременно, то оно затвердѣваетъ внезапно всей своей массой въ формѣ неустойчивой  $\beta$ -модификаціи съ темп. плавленія  $43,15^\circ$ . Предоставленное-же самому себѣ при нормальной температурѣ масло это вскорѣ затвердѣваетъ само по себѣ и всегда въ формѣ устойчивой  $\alpha$ -модификаціи, плавящейся при  $50^\circ$ .

Если описанная метода почему-либо не удалась, то слѣдуетъ поступать слѣдующимъ образомъ: 2—3 гр.  $\alpha$ - $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , загрязненныхъ прибавкой 3—5 капель нитробензола, расплавляютъ на водяной банѣ въ запаянной трубчкѣ и нагреваютъ расплавленную массу до  $80^\circ$ . Быстро охлаждая эту массу при  $-10^\circ$  получаютъ большей частью кристаллы  $\beta$ -модификаціи.

При повторныхъ опытахъ всегда можно достигъ положительныхъ результатовъ.  $\beta$ -Модификація  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  отличается чрезвычайной неустойчивостью. Всѣ сосуды, эксикаторы, полотенца, фартукъ и руки должны быть при работахъ съ нею тщательно освобождены отъ малѣйшихъ слѣдовъ  $\alpha$ -формы. Даже воздухъ рабочаго помѣщенія не долженъ содержать пыли этой формы, такъ какъ въ комнатахъ, гдѣ въ ступкѣ измельчена была  $\alpha$ -модификація,  $\beta$ -форма не можетъ быть изолирована на продолжительное время. Наблюденія съ  $\beta$ -модификаціей лучше всего производить въ совершенно особомъ помѣщеніи съ предназначенной спеціально для нея посудой. Въ совершенно чистомъ состояніи большія призмы ея при сохраненіи въ безвоздушной запаянной трубкѣ теряютъ по истеченіи нѣсколькихъ недѣль свою прозрачность и превращаются въ  $\alpha$ -модификацію.

Какъ расплавленная масса, такъ и растворы обѣихъ модификацій по критерию К. Шаума идентичны. Расплавленная масса вещества затвердѣваетъ при осторожной прививкѣ въ формѣ той модификаціи, кристалликъ которой привить; изъ пересыщенныхъ



растворовъ  $1:2:4 \text{ Cl(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ —вещество выдѣляется всегда въ формѣ привитаго кристалла.

При восстановленіи какъ по Юнгфлейшу оловомъ и  $\text{HCl}$ , такъ и по Клаусу  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{HCl}$ , изъ обѣихъ модификацій каждый разъ получаются два, попарно идентичныхъ между собой, структурно-изомерныхъ хлорнитроанилина, изъ которыхъ одинъ плавится по нашимъ наблюденіямъ при  $117,8^\circ$ ; другой же при  $101^\circ$ — $102^\circ$ . При замѣщеніи въ нихъ амидныхъ группъ водородомъ обычнымъ путемъ—въ алкогольномъ растворѣ, посредствомъ діазореакціи <sup>1)</sup>, получается: изъ хлорнитроанилина, плавящагося при  $117,8^\circ$ —парахлорнитробензолъ; изъ хлорнитроанилина съ темп. плавленія  $101^\circ$ — $102^\circ$ —ортохлорнитробензолъ.

Мы сдѣлали однако предположеніе, что за время реакціи при повышенной температурѣ одинъ изъ изомеровъ Юнгфлейша (темп. плавл.  $89^\circ$ )—подчасъ обратимъ въ другой, нами полученный. Для выясненія вопроса мы разыскивали тѣ изъ реакцій съ  $1:2:4 \text{ Cl(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , которыя, протекая по возможности безъ побочныхъ продуктовъ количественно, имѣютъ мѣсто уже при обыкновенной температурѣ. Наиболѣе подходящими въ этомъ отношеніи оказались: 1) образованіе 2:4 динитродифениламина; 2) образованіе 2:4 динитрофенола.

0,5 гр. растертаго въ порошокъ  $1:2:4\text{—Cl(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  были смѣшаны нами въ пробиркѣ съ незначительнымъ избыткомъ свѣже перегнаннаго совершенно безцвѣтнаго анилина. Тотчасъ окрасившаяся въ красный цвѣтъ смѣсь затвердѣла по истеченіи 4-хъ недѣль въ формѣ компактной сургучно красной массы; масса эта была отмыта водой, растворена и выкристаллизована на холоду одинъ разъ изъ бензола и разъ изъ эфира. Выходъ—почти что теоретическій.

2:4 Динитрофенолъ былъ полученъ нами дѣйствіемъ  $\text{KNO}_3$  на растворъ  $1:2:4 \text{ Cl(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  въ метиловомъ спиртѣ при непрерывномъ охлажденіи смѣси до  $+5^\circ$  и подкисленіи образовавшихся солей азотной кислотой.

Такимъ путемъ нами было доказано, что обѣ модификаціи  $1:2:4 \text{ Cl(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  даютъ совершенно идентичные между собой 2:4 динитродифениламинами <sup>2)</sup> съ точкой плавленія при  $155^\circ$ — $156^\circ$

<sup>1)</sup> Cp. Beilstein. Kurbatow. Lieb. Ann. 182, 107.

<sup>2)</sup> Engelhardt u. Latschinoff: Zeit. für Chemie 1870, 232. Cp. Laurent, Lieb. Ann. 43, 213.

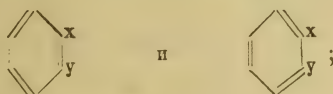
и 2:4 динитрофенолы <sup>1)</sup>, плавящіеся въ обоихъ случаяхъ при 113,2°. Нами наконецъ было изслѣдовано, не существуетъ ли одинъ изъ хлорнитроанилиновъ, получающихся возстановленіемъ 1:2:4 Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, въ двухъ модификаціяхъ—по предположенію Ост-вальда—обратимыхъ другъ въ друга; одна изъ модификацій этихъ, сообразно показаніямъ Юнгфлейша, должна-бы была плавиться при 89°.

Въ дѣйствительности оказалось, что оба разсматриваемыхъ хлорнитроанилина, по крайней мѣрѣ при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ  $\alpha$  или  $\beta$ -1:2:4 Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> превращаются въ  $\beta$  или  $\alpha$ -модификацію,—не измѣняютъ своей кристаллической формы и температуры плавленія.

### III.

#### Однородны-ли орто-производныя бензола?

Упомянутое раньше доказательство Ладенбурга объ идентичности положеній 1:2 и 1:6 въ ядрѣ бензола теряетъ свою силу, если исходные матеріалы этого изслѣдователя, какъ и продукты реакцій, представляютъ смѣсь или растворъ двухъ, стоящихъ необычайно близко другъ къ другу, изомеровъ типа:



но такъ какъ такого рода изомеры до сихъ поръ не наблюдались, то отдѣленіе ихъ возможно лишь при помощи какой-нибудь особенно чувствительной методы. Предположенію этому мы нашли нѣкоторое подтвержденіе въ томъ, что часто даже структурные изомеры (Stellungsisomerie) обладаютъ способностью давать необычайно своеобразные твердые растворы, или сплавы другъ съ другомъ. Общеизвѣстна, напр., способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбоновыхъ кислотъ тіофена совмѣстно выкристаллизовываться изъ воды, — причемъ получающаяся смѣсь обѣихъ кислотъ никакимъ путемъ не можетъ быть разложена на составные компоненты <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wilgerodt. Berl. Ber. 9, 977. Cp. Clemm. Berl. Ber. 3, 128.

<sup>2)</sup> Hollemann. «Lehrbuch der organischen Chemie». 453.

Для экспериментальнаго изслѣдованія этого вопроса мы попытались 1:2:4 хлординитробензолъ разложить на его гипотетическіе компоненты:



Тѣло это было выбрано нами главнымъ образомъ потому, что оно легко растворяется въ самыхъ разнообразныхъ растворителяхъ; его хорошо и всесторонне образованные кристаллы могутъ быть получены почти-что въ любой величинѣ.

Мы рассчитывали произвести отдѣленіе путемъ механическаго отбора кристалловъ, выделяющихся изъ растворовъ — метода, при помощи котораго Пастеръ впервые отдѣлилъ правую виноградно-натріевоаммоніевую соль отъ лѣвой.

Оказалось, что слабые эфирные растворы 1:2:4 Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> выделяютъ два типа кристалловъ вещества совершенно различной внѣшней формы. Одинъ изъ нихъ кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ (рис. 1); форма другого типа изображена рядомъ (рис. 2)

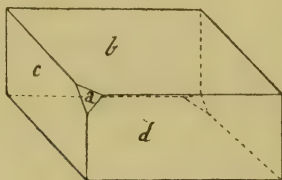


Рис. 1.

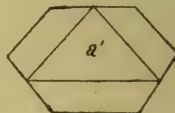


Рис. 2.

въ проэкціи сверху. Кристаллы второго типа намъ не удалось получить всесторонне образованными. Они сильно напоминаютъ октаэдры квасцовъ, выделяющихся изъ воднаго раствора. Наблюдаясь нами разница въ точкахъ плавленія кристалловъ того и другого типа, измѣренная при помощи термометра Бекмана, оказалась при повторныхъ опытахъ непостоянной (0,01°—0,04°). Предпринятое нами кристаллографическое изслѣдованіе и измѣреніе угловъ при помощи гониометра доказало полную идентичность обѣихъ кристаллическихъ формъ вещества. Они представляютъ лишь различныя кристаллографическіе типы одного и того же вещества: призматическій и доматиическій типы ромбической системы. Явленіе это несомнѣнно связано съ различной быстротой роста отдѣльныхъ плоско-



стей кристалловъ въ ихъ растворѣ. Плоскость  $a$  кристалла призматическаго типа оказалась идентична съ плоскостью  $a$  кристалла доматиическаго типа. Нами было подмѣчено, что быстрота роста тѣхъ или иныхъ плоскостей кристалловъ  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2 \text{ C}_6\text{H}_3$  есть функция не только природы растворителя, степени концентраціи растворовъ, температуры ихъ кристаллизаціи, но и природы постороннихъ примѣсей раствора. Очень слабые эфирные растворы выделяютъ вещество съ повышеннымъ количествомъ кристалловъ доматиическаго типа (преобладаетъ все-жъ таки призматическій типъ). Изъ алкогольнаго раствора вещество выделяется въ совершенно своеобразной игольчатой формѣ. Насыщенные эфирные растворы выделяютъ при комнатной температурѣ почти исключительно призматическій типъ. Изъ эфирнаго раствора, насыщеннаго амміакомъ, выделяются почти исключительно доматиическіе кристаллы, красиво окрашенные въ флуоресцирующій янтарно-желтый цвѣтъ. Кристаллы эти оказались согласно кристаллографическому измѣренію угловъ и соотношенію осей — какъ и по аналитическому опредѣленію — неизмѣнившимися хлординитробензоломъ. Точка плавленія ихъ ( $51,8^\circ$ ) лежитъ тѣмъ не менѣе на  $1,8^\circ$  выше нормальной ( $50^\circ$ ). Загрязненія и примѣси обычно понижаютъ точку плавленія вещества. Обратное явленіе даннаго случая несомнѣнно обусловливается незначительною примѣсью желтаго вещества <sup>1)</sup> — съ высокой точкой плавленія изомернаго съ  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2 \text{ C}_6\text{H}_3$ . Описанное наблюденіе приобрѣло для насъ въ послѣдствіи совершенно исключительный интересъ. Особенно важнымъ оказалось для насъ точно установить, что эта желтая примѣсь недоступна анализу:

0,2012 гр.	дали 24,7 куб. сант.	N. при $16^\circ$ и 742 мм. д.
0,0981 „	„ 12,0 „	„ N. „ $16^\circ$ и 744 „
0,1255 „	„ 0,0863 гр.	AgCl
0,2337 „	„ 0,1628 гр.	AgCl.

Найдено:	Теорія для $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ гребуетъ:
N 13,89; 13,88	13,86
Cl 17,00; 17,22	17,50

При вторичной попыткѣ разложить  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2 \text{ C}_6\text{H}_3$  на его составные компоненты мы попытались приложить методу фракціо-

<sup>1)</sup> Желтое вещество это по способу образованія и цвѣту своему слѣдуетъ признать за  $2:4$  динитроанилинъ, плавящійся при  $182^\circ$ . Такъ Клеммъ, нагревая  $1:2:4 \text{ Cl}(\text{NO}_2)_2 \text{ C}_6\text{H}_3$  съ алкогольнымъ амміакомъ въ запаянной трубкѣ до  $100^\circ$ — $120^\circ$  въ теченіе 4—5 часовъ получилъ  $2:4$  динитроанилинъ. Berl. Ber. 3. 126; Journ. pr. Ch. 21. 145. Jahresber. 1870. 521. Cp. Schumann. Berl. Ber. 12. 1345.

нированной кристаллизациі—въ томъ видѣ, въ какомъ ея воспользовался Круксъ при отдѣленіи элементовъ рѣдкихъ земель другъ отъ друга. Мы перейдемъ непосредственно къ описанію тѣхъ опытовъ, которые дали намъ хотя и неожиданные, но все же не безъинтересные результаты.

По способу, подробно описанному раньше, нами было получено 175 грам. 1:2:4  $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ . (Нагрѣваніе ортохлорнитробензола съ азотной и сѣрной кислотой продолжалось въ теченіе пяти часовъ,—лѣтомъ, — при непосредственномъ дѣйствіи солнечныхъ лучей). Сырое вещество было отжато на глиняной тарелкѣ, измельчено въ порошокъ и послѣ четырехчасовой промывки водою высушено въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. 175 гр. перекристаллизованнаго вещества растворяютъ въ избыткѣ эфира и по мѣрѣ выпаренія послѣдняго каждый разъ отдѣляютъ фильтрованіемъ выпадающіе кристаллы. Къ концу процесса получается въ незначительномъ количествѣ кристаллическая масса совершенно своеобразной игольчатой формы, вмѣстѣ съ какой-то маслянистой примѣсью грязновато-краснаго цвѣта. Массу эту отпрессовываютъ на глиняной тарелкѣ, растираютъ въ порошокъ и для удаленія окрашенныхъ примѣсей взбалтываютъ съ холоднымъ и крѣпкимъ алкоголемъ. Загрязненія и примѣси почти цѣликомъ идутъ въ растворъ. Оставшіяся бѣлый порошокъ послѣ фильтрованія перекристаллизовываютъ изъ эфира. Форма вѣтвистыхъ иголокъ — сохраняется. Точка плавленія ихъ  $8^\circ$ —становится постоянной послѣ двухъ кристаллизаций изъ эфира. Результаты сжиганія согласуются съ эмпирической формулой хлординитробензола:

0,1821 гр. дали 0,2367 гр.  $CO_2$  и 0,0282 гр.  $H_2O$ .  
 0,1233 „ „ 15,3 куб. сант. N при  $20^\circ$  и 742 мм. давленія.  
 0,1097 „ „ 13,7 „ „ N „  $22^\circ$  и 742 „ „

Найдено: Теорія для  $C_6H_3N_2O_4Cl$ :

C 35,45	35,55
H 1,73	1,49
N 13,78; 13,73	13,86

Растворяется вещество легко въ эфирѣ, бензолѣ, сѣроводородѣ, хлороформѣ, о-дихлорбензолѣ и т. д., — труднѣе въ холодномъ алкоголѣ. При обработкѣ концентрированнаго раствора вещества—лучше всего въ метиловомъ спиртѣ теплымъ воднымъ растворомъ концентрированной щелочи — осаждается фенолятъ, хлора не содержащій.

Подкисленіемъ фенолята получается феноль въ свободномъ состояніи; перекристаллизованный изъ воды послѣ кипяченія раствора съ кровавымъ углемъ, онъ имѣетъ форму мелкихъ свѣтло-желтыхъ иголочекъ съ точкой плавленія при  $64,0^{\circ}$  (исп.). При осторожномъ нагреваніи онъ сублимируется; при обработкѣ избыткомъ азотной кислоты даетъ пикриновую кислоту. Его натріевая соль кристаллизуется съ тремя частичками воды (красныя илы).

Нѣтъ никакого сомнѣнія, что этотъ феноль представляетъ уже извѣстный 2:6 динитрофеноль, плавящійся при  $63^{\circ}$  —  $64^{\circ}$ . Полученный же нами хлординитробензолъ долженъ быть признанъ такимъ образомъ за неизвѣстный до сихъ поръ 1:2:6 хлординитробензолъ. При соприкосновеніи съ 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ —онъ не измѣняется. При обработкѣ анилиномъ даетъ динитродифениламинъ—красноватая кристаллическая масса,—нами ближе не изслѣдованная <sup>1)</sup>.

Дальнѣйшія попытки 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , освобожденный отъ примѣси 1:2:6  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ , разложить на его гипотетическіе составные компоненты путемъ фракціонированной кристаллизаціи изъ эфира, алкоголя и сѣрнистаго углерода намъ не удалось. Вѣрно ли теоретическое основаніе нашихъ опытовъ?—Къ сожалѣнію вопросъ остается не рѣшеннымъ. Круксъ и Кюри при фракціонированной кристаллизаціи воспользовались показаніями спектра или степенью радиоактивности веществъ. Несомнѣнно критерій нашихъ опытовъ (точки плавленія)—недостаточно чувствителенъ.

#### IV.

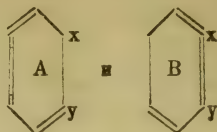
##### Роль катализаторовъ.

Доказательство идентичности положеній 1:6 и 1:2 въ ядрѣ бензола теряетъ свою силу и въ томъ случаѣ, если принять, что

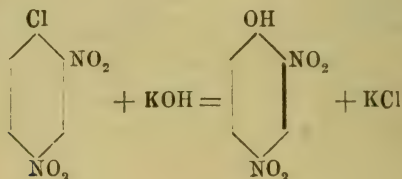
<sup>1)</sup> Общимъ свойствомъ 1:2:6; 1:2:4 и 1:3:4 хлординитробензоловъ является ихъ фізіологическое дѣйствіе на кожу, впервые отмѣченное Лаубенгеймеромъ для 1:3:4 хлординитробензола. Вслѣдъ за соприкосновеніемъ кожи рукъ съ однимъ изъ этихъ веществъ, или съ ихъ эфирными растворами—вызывается особаго рода «зудъ» и чесотка; черезъ нѣкоторое время (день) вся рука болѣзненно распухаетъ, кое-гдѣ вздуваются пузыри—причиняющія невѣроятныя страданія, — а черезъ нѣсколько дней начинается лупиться и сходить кожа. По степени интенсивности дѣйствія на кожу тѣла эти располагаются въ слѣдующемъ порядкѣ: 1) 1:3:4; 2) 1:2:4 и 3) 1:2:6  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ . Работы съ этими веществами лучше всего вести въ резиновыхъ перчаткахъ.



двойныя связи въ ядрѣ бензола при подходящихъ условіяхъ подвижны; другими словами, два изомера типа



подъ-часъ обратимы другъ въ друга. Быть можетъ и каждое орто-производное бензола, до сихъ поръ извѣстное только лишь въ одной изъ формъ, при подходящихъ условіяхъ обратимо въ другую свою форму *A* или *B*,—до сихъ поръ неизвѣстную. Мы не говоримъ здѣсь объ непрерывномъ вращеніи, или осцилляціи въ ядрѣ бензола двойныхъ связей, а лишь объ превращеніи  $A \rightleftharpoons B$ , подобно тому, какъ малеиновая кислота можетъ быть превращена въ фумаровую, сафролъ, эйгенолъ—въ изосафролъ, изоэйгенолъ. Для изслѣдованія вопроса въ этомъ направленіи нами было изучено воздѣйствіе разнообразныхъ катализаторовъ (іодъ; азотистая кислота; этилатъ и метилатъ натрія; ѣдкое кали; амміакъ и др.) на ходъ реакціи: причемъ мы рассчитывали получить 2:4 динитрофенолъ при обычныхъ



условіяхъ и при участіи одного изъ катализаторовъ въ двухъ химически изомерныхъ формахъ, указаннаго выше типа *A* и *B*. Опуская длинный рядъ неудавшихся опытовъ, мы сразу перейдемъ къ описанію того изъ нихъ, который далъ положительные результаты.

Въ концентрированный эфирный, или лучше алкогольный растворъ 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  вводятъ при  $0^\circ$  при непрерывномъ размѣшиваніи струю амміака до полного насыщенія <sup>1)</sup>. Вещество слѣдуетъ предварительно освободить отъ примѣси 1:2:6  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ .

<sup>1)</sup> Какъ мы убѣдились раньше, 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  при такой обработкѣ не измѣняется.

Окрашенный въ интенсивно красный цвѣтъ растворъ отфильтровываютъ отъ загрязненій и обрабатываютъ при обыкновенной температурѣ насыщенной ѣдкой щелочью. При подкисленіи раствора до исчезновенія окраски осаждается производное фенола, а именно 2:4 динитрофенолъ.

Его отфильтровываютъ, старательно промываютъ азотной кислотой и холодной водой — и оставляютъ на ночь въ пустотѣ надъ хлористымъ кальціемъ. Выходъ — незначителенъ.

Для дальнѣйшей очистки вещество растворяютъ въ абсолютномъ алкоголѣ и кипятятъ раза два съ кровавымъ углемъ (Bluthkohle).

Изъ полученнаго такимъ образомъ блѣдно-зеленоватаго раствора осаждаются длинныя, твердыя, безцвѣтныя, совершенно прозрачныя, сильно преломляющія свѣтъ и красиво флуоресцирующія свѣтло-зеленымъ цвѣтомъ иголки. Ихъ точка плавленія лежитъ при  $85,1^{\circ}$ ; при повторныхъ кристаллизаціяхъ она не измѣняется. Растворяется вещество въ алкоголѣ и эфирѣ довольно легко; въ холодной водѣ — почти что не растворимо. Изъ концентрированныхъ алкогольных растворовъ она выпадаетъ частью послѣ прибавки воды — въ формѣ неясно кристаллической бѣлой массы. Концентрированные алкогольные растворы реагируютъ на лакмусовую бумажку ясно-кислотно. Въ водныхъ щелочахъ вещество *при кипяченіи* (?) растворяется довольно легко; щелочные растворы окрашены большей частью въ темно-желтый цвѣтъ.

Концентрированный алкогольный растворъ вещества при осторожной обработкѣ каплями слабой щелочи окрашивается въ свѣтло-розовый цвѣтъ; окраска эта исчезаетъ однако вскорѣ сама по себѣ, тотчасъ при нагреваніи, или прибавкѣ дальнѣйшей порціи щелочи, — принимая обычный темно-желтый цвѣтъ.

Обработанная хлорнымъ желѣзомъ въ алкогольномъ растворѣ вещество осаждаетъ бурую массу желѣзной соли, принимающую при просушкѣ форму мелкихъ иголочекъ, красиво окрашенныхъ въ свѣтло-желтый, шелковисто-блестящій цвѣтъ. Калиевая соль вещества кристаллизуется безъ воды въ изящныхъ желтовато-красныхъ иголочкахъ, флуоресцирующихъ въ падающемъ свѣтѣ фіолетовымъ оттѣнкомъ. Эта калиевая соль растворяется въ водѣ съ необычайной легкостью (растворъ — желтой окраски); въ алкоголѣ она едва растворима; въ эфирѣ же не растворяется совсѣмъ.

Сжиганіе вещества дало слѣд. результаты:

0,4171 гр. дали 0,5999 гр.  $\text{CO}_2$  и 0,0867 гр.  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1172 „ „ 16,1 куб. сант. N при  $21^\circ$  и 740 мм. д.

	Найдено.	Теорія для $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$ требуетъ.
C	39,22	39,11
H	2,32	2,19
N	15,13	15,25

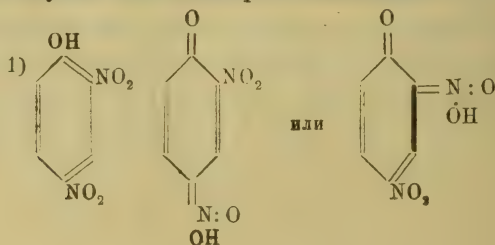
Нѣтъ такимъ образомъ сомнѣнія, что полученное нами вещество представляетъ 2:4 динитрофенолъ.

Если его осторожно расплавить въ фарфоровомъ тиглѣ на голомъ огнѣ, оно развиваетъ бѣлые пары — безъ запаха; расплавленная масса, — какъ и ея концентрированные растворы — отчетливо окрашены въ блѣдно-зеленый цвѣтъ. При охлажденіи оно плавится по прежнему при  $85,1^\circ$ .

До сихъ поръ извѣстный 2:4 динитрофенолъ, полученный нами дѣйствіемъ ѣдкой щелочи на 1:2:4  $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  безъ участія амміака въ качествѣ катализатора, плавится при  $113^\circ$ — $114^\circ$ .

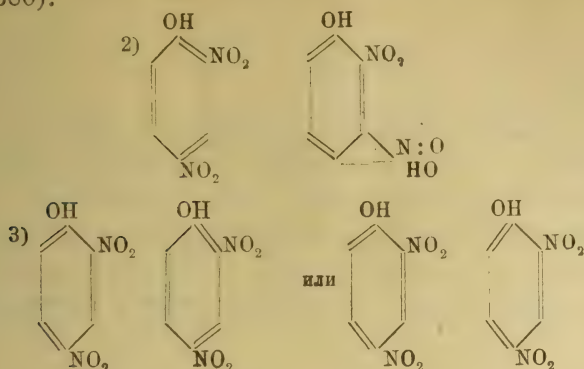
Цѣлымъ рядомъ своихъ свойствъ онъ расходится отъ найденной нами его изомерной формы.

Кристаллы обоихъ 2:4 динитрофеноловъ при продолжительномъ соприкосновеніи не превращаются другъ въ друга, превращеніе это не имѣетъ мѣста и при нагреваніи смѣси обоихъ кристалловъ вплоть до  $85,1^\circ$ . Изъ пересыщенныхъ растворовъ всегда выдѣляется первоначальная форма (которая была растворена), а не та, кристалликъ которой былъ привитъ къ раствору. Такъ какъ «нѣтъ физически-изомерныхъ веществъ, при которыхъ взаимное превращеніе не имѣло бы мѣста уже въ твердомъ состояніи ихъ» <sup>1)</sup>, то физическая изомерія является въ данномъ случаѣ исключенной. Кромѣ того щелочныя соли обоихъ изомеровъ отличаются не только своей существенно различной окраской, но и различнымъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды. Химическое отношеніе обоихъ изомеровъ — различно; нѣтъ слѣдовательно никакого сомнѣнія, что изомерія данного случая есть изомерія химическая.





При современномъ состояніи знаній мы можемъ представить себѣ изомерию двухъ 2:4 динитрофеноловъ только слѣд. путемъ (1 стр. 1380):

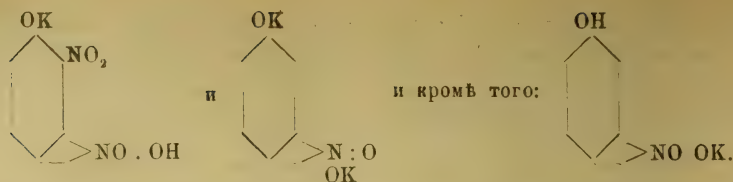


Хинонная форма исключается въ данномъ случаѣ почти полнымъ отсутствіемъ какой-бы то ни было окраски твердаго вещества <sup>1)</sup>. Кромѣ того оба вещества по различнымъ свойствамъ своимъ и степени окраски солей несомнѣнно относятся къ соединеніямъ одного и того-же типа; нормальная-же и хинонныя формы 1) требуютъ существенно различныхъ свойствъ отъ обоихъ изомеровъ. Что-же касается таутомерной формы 2:4 динитрофенола съ группой псевдокислотъ, то и ее слѣдуетъ исключить въ данномъ случаѣ по слѣдующимъ соображеніямъ:

1. Псевдокислоты разсматриваемаго типа, благодаря стремленію перейти въ нормальную форму,—должны-бы оказаться въ свободномъ состояніи чрезвычайно неустойчивыми. Примѣръ—изофенилнитрометанъ и нормальный фенилнитрометанъ, неустойчивость эта въ данномъ случаѣ должна-бы оказаться повышенной—въ виду совершенно своеобразнаго, до сихъ поръ не наблюдавшагося рода конденсаціи (переходъ атома водорода къ стоящей въ ортоположеніи нитрогруппѣ и получающаяся такимъ образомъ при посредствѣ азота кольчатая связь).

2. Форма двухосновной псевдокислоты требуетъ въ данномъ случаѣ наличности по крайней мѣрѣ двоякаго рода производныхъ солей:

<sup>1)</sup> Найденный нами 2:4 динитрофенолъ (т. пл. 85,1°) кристаллизуется изъ слабыхъ эфирныхъ растворовъ въ формѣ плоскихъ, напоминающихъ слюду, совершенно прозрачныхъ или безцвѣтныхъ пленокъ, или ленточекъ.



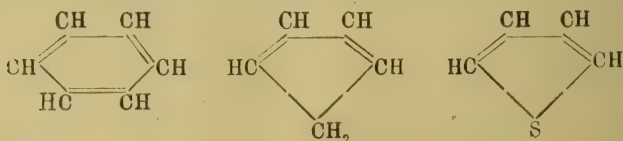
Произведенныя нами попытки получить двѣ калиевыхъ соли 2 : 4 динитрофенола дали отрицательный результатъ. Полученная-же соль оказалась содержащей лишь одинъ эквивалентъ калия. Есть такимъ образомъ нѣкоторыя основанія полагать, что изомерія даннаго случая обусловливается или различнымъ распредѣленіемъ двойныхъ связей въ ядрѣ, или-же различнымъ направленіемъ ихъ вращенія.

## V.

Попытка приложенія кристаллографической метода конститутивныхъ опредѣленій къ бензольной проблемѣ.

Согласно одной гипотезѣ, — непосредственно вытекшей изъ ученія Митчерлиха, — различныя тѣла могутъ быть только тогда изоморфны другъ съ другомъ, когда они построены по одной и той-же структурной схемѣ. Вытекающая отсюда кристаллографическая метода конститутивныхъ опредѣленій не претендуетъ сама по себѣ на рѣшающую роль, но въ связи съ другими фактами она нерѣдко пріобрѣтаетъ большое значеніе. Мысль подойти къ разрѣшенію бензольной проблемы кристаллографическимъ методомъ и дала намъ толчекъ къ экспериментальной разработкѣ описанныхъ ниже положеній.

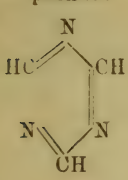
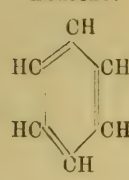
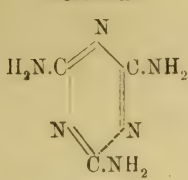
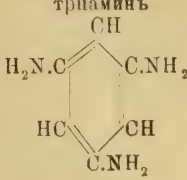
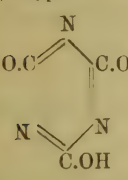
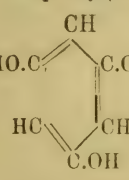
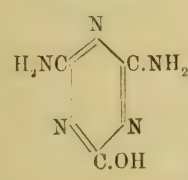
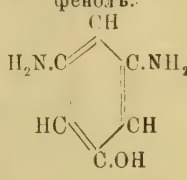
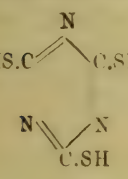
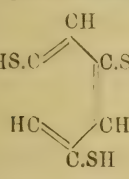
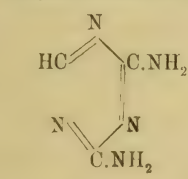
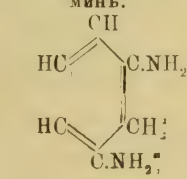
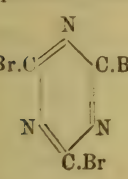
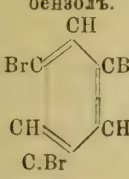
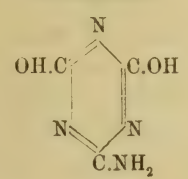
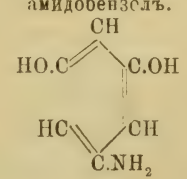
Согласно наблюденіямъ итальянскихъ химиковъ группа  $—CH=CH—$  изоморфогенна съ группами  $—CH_2—$  и  $—S—$ <sup>1)</sup>; если признать въ бензолѣ этиленовыя связи, — то слѣдовало бы ожидать явленія изоморфизма между слѣд. веществами:



<sup>1)</sup> и <sup>2)</sup> См. Bruni «Ueber feste Lösungen».

т. е. между бензоломъ, циклопентадиеномъ и тиофеномъ, такъ какъ всѣ три отмѣченныхъ тѣла разнятся другъ отъ друга лишь на изоморфогенныя группы. *Изоморфизмъ тѣлъ этихъ, какъ известно, имѣетъ мѣсто и въ действительности* <sup>1)</sup>.

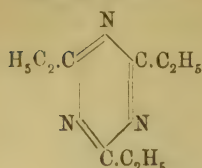
Триазинъ <sup>2)</sup> можетъ быть разсматриваемъ, какъ бензолъ, въ ядрѣ котораго три = CH — группы замѣщены азотомъ: = N — ; ниже въ одну общую таблицу нами размѣщены производныя триазина и бензола.

Триазинъ. 	Бензолъ. 	Меламинъ. 	1 : 3 : 5 Фенилен-триаминъ 
Циануровая кисл. 	Флороглудинъ. 	Аммелинъ. 	2 : 6 : 4 Диамино-фенолъ. 
Сульфациан. кисл. 	Тритиофенолъ. 	Формогуаминамъ. 	Метафенилендиа-минъ. 
Бромциан. кисл. 	1 : 3 : 5 Трибром-бензолъ. 	Аммелиоль. 	2 : 6 : 4 Дикси-амидобензолъ. 

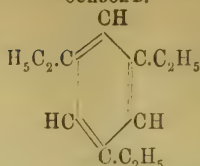
<sup>1)</sup> Ber. 6. 1873. R. Wippermann. Ber. 7. I. 1874. Bamberger und Rudolf. Berl. Berl. 35. I. 1083. Lescoeur u. Rigaut Berl. Ber. 12. II. 2162. 1879 Girard. Jahresber. üb. die Fort. d. Ch. 1876. 308. Cp. Bamberger und Seeber. Ber. Berl. Ber. 25. 538; Eitner und Kraft. Berl. Ber. 25. 2263.



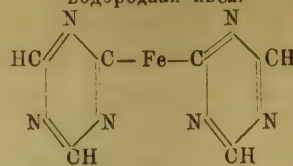
Ціануртриэтилъ.



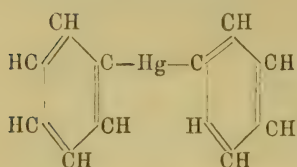
1:3:5 Триэтил-бензолъ.



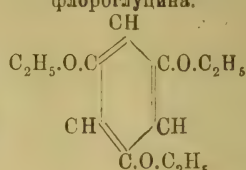
Желѣзисто-синеродисто-водородная кисл.



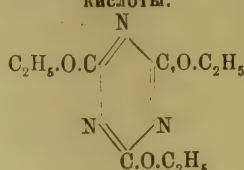
Меркурдифенилъ.



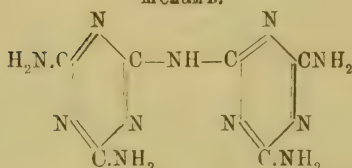
Триэтиловый эфиръ флороглуцина.



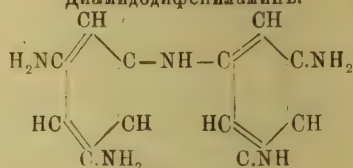
Триэтилов. эфиръ ціанур. кислоты.



Меламъ.

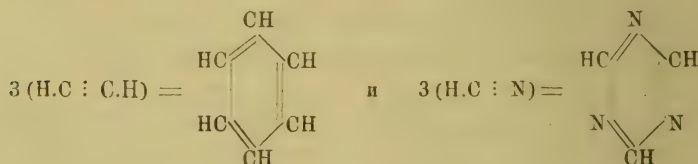


Диамидодифениламинъ.



Близость соотвѣтственныхъ производныхъ далеко не ограничивается одной только внѣшней стороной:

1. Какъ триазины, такъ и бензолъ могутъ быть получены троекратной полимеризаціей синильной кислоты и ацетилена; продукты полимеризаціи, какъ и самыя исходныя вещества, отличаются другъ отъ друга лишь на группы:  $-\text{CH} =$  и  $-\text{N} =$ :

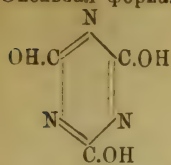


Аналогично бензолу и триазиону, — ціануровая кислота получается троекратной полимеризаціей ціановой кислоты.

2. Своеобразное распредѣленіе простыхъ и двойныхъ связей въ бензоловомъ и триазиновомъ ядрѣ въ замкнутую цѣпь дѣлаетъ «осцилляцію» двойныхъ связей въ обоихъ случаяхъ одинаково возможной.

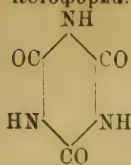
3. Какъ оксипроизводныя бензола (фенолы), такъ и триазина реагируютъ подчасъ въ псевдо-формахъ:

Энольная форма.

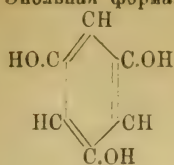


Ціануровая кислота.

Кетоформа.

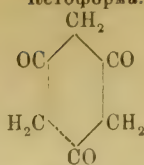


Энольная форма.



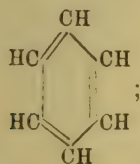
Флороглуцинъ.

Кетоформа.

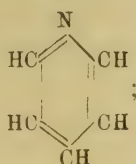


Въ физическомъ отношеніи близость флороглуцина къ ціануровой кислотѣ выражается въ томъ, что оба вещества изъ водныхъ растворовъ своихъ выдѣляются съ двумя частицами кристаллизаціонной воды.

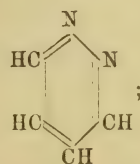
Приведенный ниже рядъ тѣлъ даетъ представленіе о томъ мѣстѣ, которое слѣдуетъ приписать триазину среди другихъ производныхъ бензола:



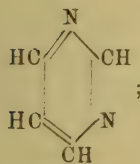
Бензолъ.



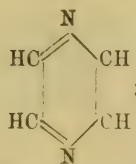
Пиридинъ.



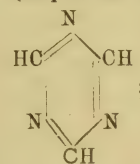
Ортопирозинъ <sup>1)</sup>  
(Пиридазинъ).



Метапирозинъ <sup>2)</sup>  
(Пиримидинъ).



Парапирозинъ <sup>3)</sup>  
(Альдинъ).



Триазинъ.

Легко усмотрѣть изъ этого ряда, что многія «ароматическія» свойства бензола лишь постепенно теряются съ каждымъ вновь вступившимъ въ ядро атомомъ азота. Такъ бензолъ допускаетъ себя съ необычайной легкостью нитровать и сульфировать. Уже въ пиридинѣ своеобразная способность эта частью ослаблена, въ то время какъ въ послѣднихъ членахъ ряда она исчезаетъ безслѣдно. Сказанное касается и устойчивости ядра этихъ производныхъ бензола. Мутманъ <sup>4)</sup>, поздѣ Гарелли и Кальцорали <sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 28. 454.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 33. 3666.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Ch. 51 449.

<sup>4)</sup> Ber. Berl. 31, 1880.

<sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. I, 55 1899.

Бруни и Горни <sup>1)</sup> показали, что группа  $—CH=N—$  изоморфогенна съ  $—N=$ ; такъ нафталинъ изоморфенъ съ хинолиномъ и съ изохинолиномъ; бензолъ изоморфенъ съ пиридиномъ и т. д.

Каждыя два производныхъ бензола и триазина, выписанныя на стр. 1355 въ параллельные ряды, отличаются другъ отъ друга лишь на изоморфогенныя группы  $—CH—$  и  $—N=$ : слѣдуетъ ожидать такимъ образомъ, что соотвѣтственныя производныя обоихъ рядовъ—если они построены по одной и той-же структурной схемѣ—окажутся изоморфными другъ съ другомъ. Производныя триазина относятся несомнѣнно къ тѣламъ жирнаго ряда; о «центральныхъ» связяхъ въ данномъ случаѣ не можетъ быть и рѣчи; наличность двойныхъ связей напротивъ того непосредственно вытекаетъ изъ цѣлаго ряда наблюденій; общеизвѣстна, напр., чрезвычайная склонность триазинового ядра къ разрыву и полимеризаціи; такъ ціануровая кислота даетъ при перегонкѣ ціановую кислоту или ціаммелидъ. Ближайшее изученіе явленія изоморфизма между бензоловыми и триазиновыми производными пріобрѣтаетъ такимъ образомъ съ точки зрѣнія бензольной проблемы совершенно особый интересъ. Экспериментальное изслѣдованіе этого вопроса не привело къ сожалѣнію къ рѣшающему результату.

Нами было поставлено нѣсколько опытовъ 1) съ флороглюциномъ и ціануровой кислотой въ водномъ, алкогольномъ и эфирномъ растворахъ; 2) съ хлоридомъ ціануровой кислоты и 1:3:5 трихлорбензоломъ—полученнымъ изъ 1:3:5 трихлоранилина <sup>2)</sup> въ растворахъ абсолютнаго эфира.

Ціануровая кислота растворяется лишь въ незначительномъ количествѣ въ кипящей водѣ, алкогольѣ и эфирѣ, въ то время какъ флороглюцинъ растворяется въ нихъ значительно легче.

Въ насыщенныхъ водныхъ растворахъ ціануровой кислоты нами растворялось такое-же вѣсовое количество флороглюцина. Изъ отцѣлившихся изъ общаго раствора бѣлыхъ игольчатыхъ кристалловъ нами механически отдѣлялись лучшіе изъ нихъ и эти послѣдніе подвергались лишь качественному изслѣдованію.

Незначительное присутствіе въ этихъ кристаллахъ флороглюцина при всѣхъ нашихъ опытахъ намъ удалось доказать: 1) ванилиновой реакціей Линдта <sup>3)</sup> и 2) образованіемъ бензолазофлороглу-

<sup>1)</sup> «Ueber feste Lösungen» S. 32 и 43. Bruni.

<sup>2)</sup> Jahresber. über die For. d. Ch. 318, 1875.

<sup>3)</sup> Fresenius. Zeit. analyt. Chem. 26, 260.



цина <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. Имѣтъ-ли мѣсто въ данномъ случаѣ дѣйствительный изоморфизмъ или изодиморфизмъ веществъ,—т. е. способны-ли фтороглуконъ и циануровая кислота давать другъ съ другомъ смѣшанные кристаллы (Mischkrystalle) въ любыхъ соотношеніяхъ—намъ, въ виду слишкомъ большой разницы въ растворимости обоихъ веществъ, доказать не удалось. Изслѣдованіе криоскопическимъ методомъ, какъ и кристаллизація сплавовъ обоихъ веществъ изъ общаго растворителя, нами пока не производилась.

Опыты съ хлоридомъ циануровой кислоты и трихлорбензоломъ были приостановлены въ виду чрезвычайной неустойчивости пераго тѣла.

Препятствіемъ при систематическомъ изученіи кристаллографической связи соотвѣтственныхъ производныхъ триазина и бензола явились съ одной стороны—аморфное состояніе многихъ изъ нихъ, съ другой-же нерѣдко наблюдающееся отсутствіе общихъ растворителей.

Въ заключеніе считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить и здѣсь мою глубокую благодарность Николаю Ивановичу Курсанову за цѣлый рядъ любезно сдѣланныхъ мнѣ при просмотрѣ работы цѣнныхъ указаній.

Экспериментальная сторона работы выполнена съ февраля 1905-го года по іюль 1906-го года въ химическомъ институтѣ, частью же въ институтѣ электрохиміи и физической химіи въ Карлсруэ.

<sup>1)</sup> Weselsky, Berl. Ber. 8, 967.

<sup>2)</sup> Присутствіе циануровой кислоты было доказано: 1) характерными осадками солей ея; 2) образованіемъ паровъ циановой кислоты. Главную массу кристалловъ составляла при всѣхъ нашихъ опытахъ циануровая кислота.

**Раздѣленіе ароматическихъ углеводородовъ посредствомъ дробнаго осажденія изъ растворовъ въ спиртѣ и объ усовершенствованіи этого метода.**

К. В. Харичкова.

7-го октября 1904 года мною была сдѣлана въ засѣданіи общества сообщеніе о возможности раздѣленія нефти на фракціи путемъ дробнаго осажденія растворовъ ея въ амиловомъ спиртѣ этиловымъ спиртомъ. Впослѣдствіи мною показанъ былъ основанный на томъ же принципѣ способъ раздѣленія стеариновой и пальмитиновой кислотъ. Впослѣдствіи этотъ способъ примѣненъ былъ другими изслѣдователями въ различныхъ случаяхъ. Напр. Грефе осаждалъ спиртомъ растворы парафина въ эфирѣ и, изслѣдуя полученныя фракціи, показалъ значительную сложность этой смѣси твердыхъ углеводородовъ.

Чтобы методъ дробнаго осажденія получилъ широкое примѣненіе въ химической практикѣ, необходимо добиться такого положенія, чтобы выборъ растворителя и осадителя не носилъ характеръ случайности, чтобы основываясь на положительныхъ данныхъ, напр. на величинѣ нѣкоторыхъ константъ, имѣть признаки для сужденія о пригодности той или иной комбинаціи для выполнения операций осажденія смѣси.

Представимъ себѣ сначала самый простой случай бинарной смѣси. Пусть растворимость одного компонента въ жидкости *A* будутъ *m*, другого *m'*, растворимость въ жидкости *B*, принятой за осадитель *n* и *n'*, элементарныя условія осаждаемости выразятся неравенствомъ  $m > n$  и  $m' > n'$  и  $m < m'$ .

По прилитіи къ жидкости *A* жидкости *B*, условія растворимости измѣнятся. Если имѣлся у насъ насыщенный растворъ, при этомъ часть раствореннаго тѣла выпадетъ и перваго больше, чѣмъ второго. Послѣдовательно приливая осадитель, мы достигнемъ того момента, когда растворъ будетъ содержать равное количество жидкостей *A* и *B*. Если будутъ приняты мѣры противъ пересыщенія—то въ данный моментъ содержаніе растворенныхъ тѣлъ будетъ *p* и *p'*. Конечно объ эти величины будутъ удовлетворять требованіямъ  $m > p$  и  $m' > p'$  и  $p > p'$ . Нетрудно видѣть, что въ рѣшеніи вопроса

объ осаждаемости смѣси  $p$  и  $p'$  имѣютъ серьезное значеніе. При разбавленіи нашего раствора до указаннаго предѣла, если  $m$  и  $m'$  соответствуютъ насыщенному состоянію его въ растворѣ, въ этомъ случаѣ останется  $m - 2p$  1-го и  $m' - 2p'$  2-го компонента. Отсюда и вытекаютъ наиболѣе выгодныя условія осаждаемости нашей смѣси.  $m > 2p$  и  $m' > 2p'$ . Иначе говоря осажденіе будетъ тѣмъ полнѣе, тѣмъ больше отношеніе  $\frac{m}{2p}$  и меньше  $\frac{m'}{2p'}$ .—Конечно жидкости  $A$  и  $B$  должны взаимно смѣшиваться.

Слѣд. для рѣшенія вопроса объ осуществимости дробнаго осажденія необходимо, кромѣ опредѣленія растворимости, опредѣленіе еще одной постоянной, именно  $p$ —растворимости даннаго вещества въ равныхъ объемахъ растворителя и осадителя. Отношеніе этой величины къ  $n = \frac{p}{n}$  я называю характеристическимъ коэффициентомъ.

Конечно  $p$  не зависитъ ни отъ  $m$ , ни отъ  $m'$ . Возможны случаи, когда  $m$ —безконечно велико, это особенно часто имѣетъ мѣсто для жидкихъ компонентовъ. Въ этомъ случаѣ  $p$  и  $p'$  должны выражаться раціональными числами и, конечно, осажденіе будетъ осуществлено. Дробное осажденіе растворовъ нефти въ амиловомъ спиртѣ этиловымъ спиртомъ и представляетъ именно такой случай. Въ обычныхъ же условіяхъ  $m$  и  $m'$  будутъ соответствовать насыщенному состоянію даннаго раствора <sup>1)</sup>. Такой случай былъ разобранъ мною при изслѣдованіи условій дробнаго раздѣленія смѣсей стеариновой и пальмитиновой кислотъ <sup>2)</sup>.

Всѣ случаи бинарныхъ смѣсей сводятся къ 3 возможнымъ комбинаціямъ.

1) Оба компонента находятся въ равныхъ или приблизительно равныхъ количествахъ.

Ходъ операціи дробнаго осажденія въ данномъ случаѣ опредѣляется приведенными условіями.

2) Компоненты находятся въ неравномъ количествѣ, но преобладаетъ менѣе растворимый. Нетрудно показать, что смѣси, осаждаемая въ первомъ случаѣ, подавно осаждаются во второмъ. При разбавленіи осадителемъ будетъ больше осаждаться 1-го, какъ болѣе

<sup>1)</sup> По крайней мѣрѣ по отношенію къ одной изъ кислотъ.

<sup>2)</sup> Опыты, относящіеся къ бинарнымъ смѣсямъ этого состава, изложены въ моей работѣ «Исслѣдованія изъ области жировыхъ веществъ». Вѣст. Жѣл. Промышленности 1904 г.





Т а в л и ц а I.

робное осажденіе смѣсей бензола и толуола, посредствомъ спирта.

Опытъ I. 200 куб. сан. смѣси равныхъ объемовъ бензола и толуола, уд. в. 0,8767. Спирта 200 куб. сант.

№	Количество осадителя	Выходъ фракціи по объему.	Уд. вѣсъ фракціи	Темпер. кипѣнія начальное.	Содержаніе толуола.	%	Содержаніе бензола.	въ %	ПРИМѢЧАНІЕ.
1	50	98	0,8761	—	58,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			41,6	Препаратъ бензола, взятый для опыта 1-го и 4-го, имѣлъ уд. вѣсъ 0,8827
2	10	33	0,876	—	59,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			40,7	
3	20	50	0,8875	—	95,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			55,7	
		потеря 19 к. вѣс.							

II опытъ. 1 часть бензола и 3 толуола. Смѣси взято 200 к. сант., спирта столько же.

1	40 к.ст.	124 к.с.	0,8733	95	104,78	84,5	19,62	15,5	
2	10	21 "	0,8773	91	12,23	53,5	9,76	46,5	
3	50	15 "	0,8774	91	7,89	52,8	7,08	47,2	
4	неогр. кол.	не собраны.	—	—	—	—	—	—	

III. 1 часть толуола, 3 бензола, уд. в. 0,876. Смѣси взято 200 к. сант. Абс. спирта столько же.

1	46	120 к.с.	0,8739	84	21,84	18,2	98,16	81,18	Потеря 11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %
2	50	57	0,8793	83	28,27	38,8	28,73	61,2	

IV опытъ. Вторичная фракціонировка 1-ой фр. отъ 1-го опыта (сод. 58,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> толуола). Взято для опыта 80 к. с.

1	10	67	0,8748			6,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	30,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		
2	40	потеря 6 к. с.	0,8794			27,0	12,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

$p$  (уд. в толуола) = 0,8766 при  $15^{\circ}$ . Темпер. кипѣнія  $110^{\circ}$  при 754,5 мм.  
 $D$  . бензола = 0,8842 . . . . .  $81^{\circ}$

Удѣльный вѣсъ опредѣлялся вѣсами Вестфала, тщательно вывѣренными, а при недостаточномъ количествѣ фракціи пикнометромъ. Результаты дробнаго осажденія изложены въ таблицѣ 1 (стр. 1391). 1-ая фракція, полученная въ количествѣ 98 куб. сант., была подвергнута вторичной фракціонировкѣ (опытъ № 4). Результаты всѣхъ опытовъ изложены въ таблицѣ 1.

Осажденіе идетъ обыкновенно очень неровно, такъ въ 1-мъ опытѣ (со смѣсями равныхъ объемовъ бензола и толуола) муть выдѣлилась только по прилитіи 25% воды, затѣмъ осажденіе происходило болѣе правильно; прибавленіемъ небольшихъ порцій вызывалось видѣленіе достаточнаго объема фракцій. Для удобства различенія слоевъ, спиртъ подкрашивался.

Въ опытѣ II вполне оправдывается теорема о послѣдующемъ выпаденіи фракцій, содержащихъ равные объемы компонентовъ, при фракціонировкѣ растворовъ, въ которыхъ мало растворимый преобладаетъ. Раздѣленіе посредствомъ спирта—не менѣе совершенное, чѣмъ посредствомъ перегонки.

Потери происходятъ вслѣдствіе трудности отдѣленія послѣднихъ фракцій избыткомъ воды, причемъ вся смѣсь принимаетъ видъ молочной жидкости.

Аналитическая лабораторія Владикавк. жел. дороги.



# ПРОТОКОЛЪ

## ЗАСѢДАНІЯ ОТДѢЛЕНІЯ ХИМІИ

Р. Ф. Химическаго Общества

7 декабря 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. С. Курнаковъ, вице-предсѣдатель Отдѣленія.

Дѣлопроизводитель читаетъ отчетъ о дѣятельности Отдѣленія Химіи за 1906 годъ и докладъ ревизіонной комиссіи<sup>1)</sup>.

Отдѣленіе благодаритъ казначея и ревизіонную комиссію.

По поводу заключеній ревизіонной комиссіи о необходимости немедленно выработать мѣры къ упроченію денежныхъ дѣлъ Отдѣленія, Н. В. Соколовъ предлагаетъ Отдѣленію для поддержанія финансовъ завести собственную типографію, которая не дорого стоитъ и можетъ дать даже небольшой доходъ. Н. С. Курнаковъ обращаетъ вниманіе на большой объемъ статей.

Постановлено просить Совѣтъ вмѣстѣ съ ревизіонной комиссіей обсудить вопросъ о денежныхъ дѣлахъ Отдѣленія и въ одномъ изъ ближайшихъ засѣданій сдѣлать докладъ Отдѣленію.

Дѣлопроизводитель читаетъ имена должностныхъ лицъ, выбывающихъ по очереди въ текущемъ году, и имена кандидатовъ, предложенныхъ Совѣтомъ и г. г. членами Отдѣленія.

При этомъ онъ сообщаетъ, что сняли свою кандидатуру въ предсѣдатели Н. С. Курнаковъ, въ дѣлопроизводители Е. В. Биронъ, А. И. Горбовъ, В. А. Кистяковский, В. Е. Тищенко и С. А. Толкачевъ, а въ казначей Е. В. Биронъ.

Кромѣ того, онъ указываетъ, что необходимо избрать новаго члена Общаго Совѣта Р. Ф. Х. Общества на мѣсто скончавшагося Ф. Ф. Бейльштейна.

---

<sup>1)</sup> Отчетъ этотъ и докладъ ревизіонной комиссіи будутъ помѣщены въ Ж. Р. Х. О. за 1907 годъ.

Постановлено въ этомъ засѣданіи намѣтить кандидатовъ въ члены Общаго Совѣта, и выборы произвести въ январьскомъ засѣданіи.

Принимая во вниманіе энергію и преданность дѣлу, оказанія В. Е. Тищенко въ должности дѣлопроизводителя, председатель проситъ В. Е. Тищенко взять назадъ свое заявленіе объ отказѣ баллотироваться на названную должность на новый срокъ.

Отдѣленіе поддерживаетъ Н. С. Курнакова.

В. Е. Тищенко указываетъ, что при составленіи новаго устава и правилъ Отдѣленіе Химіи имѣло въ виду именно болѣе частую смѣну должностныхъ лицъ, чтобы большее число членовъ ближе ознакомилось съ дѣлами Отдѣленія. Пробывъ уже пять лѣтъ дѣлопроизводителемъ, онъ настоятельно проситъ Отдѣленіе избрать на его мѣсто другое лицо.

Въ виду того, что не осталось ни одного кандидата въ дѣлопроизводители, постановлено подвергнуть баллотировкѣ всѣхъ кандидатовъ, не смотря на ихъ отказъ.

Избранными оказались:

Въ председатели: Н. А. Меншуткинъ.

Въ члены Совѣта городскіе: А. А. Яковкинъ.

Въ члены Совѣта иногородніе: Н. А. Бунге и П. И. Вальденъ.

Въ дѣлопроизводители: В. Е. Тищенко.

Въ казначей: Н. Н. Соковнинъ.

Въ члены ревизіонной коммисіи: С. С. Колотовъ, П. Л. Мальчевскій и В. Р. Тизенгольтъ.

Кандидатами въ члены Общаго Совѣта Р. Ф. Х. Общества избраны: Е. В. Биронъ, В. Н. Ипатьевъ, Д. П. Коноваловъ, М. Г. Кучеровъ, В. Н. Меншуткинъ, З. А. Погоржельскій и И. Ф. Шредеръ.

Уступая настоятельнымъ просьбамъ Отдѣленія, В. Е. Тищенко огласился на избраніе, но просилъ Отдѣленіе къ будущему году: подготовить на его мѣсто другое лицо.

Дѣлопроизводитель сообщаетъ, что засѣданіе коммисіи по предложенію кандидатовъ на малую премію имени А. М. Бутлерова не могло состояться, почему выборъ членовъ въ коммисію по присужденію преміи отложенъ до слѣдующаго засѣданія.

Дѣлопроизводитель читаетъ протоколъ засѣданія коммисіи по присужденію премій имени Н. Н. Бекетова.

«Коммисія по присужденію преміи имени Н. Н. Бекетова въ засѣданіи 26 ноября 1906 г. единогласно постановила предложить

Отдѣленію Химіи присудить премію П. П. Веймарну за работу:  
«Коллоидальное состояніе, какъ общее свойство вещества».

Подписали: *Ник. Ник. Бекетовъ, М. Кучеровъ, Ал. Фаворскій.*

Закрытой баллотировкой премія присуждена П. П. Веймарну.

Закрытой баллотировкой избраны въ члены Общества по Отдѣленію химіи:

Н. Т. Бѣляевъ,

М. К. Цоппи и

Е. И. Орловъ,

Л. П. Шавинъ,

В. Н. Первухинъ,

предложенные въ засѣданіи 5 октября 1906 г.

Въ члены Общества по Отдѣленію Химіи

предлагаются:

предлагаютъ:

Иванъ Ивановичъ

А. И. Горбовъ,

Андреевъ, инженеръ-химикъ

В. А. Кистяковский,

С. А. Толкачевъ.

В. Я. Бурдаковъ,

Веніаминъ Скіевичъ

Н. С. Курнаковъ,

Крымъ, горный инженеръ.

И. Ф. Шредеръ.

Въ бібліотеку Отдѣленія за сентябрь, октябрь и ноябрь мѣсяцы  
поступили слѣдующія книги:

Альмедингенъ, А. Общій курсъ химіи (съ аналитическими  
задачами) для коммерческихъ училищъ, средней школы и само-  
образованія. С.-Петербургъ. 1907 г.

Альмедингенъ, А. Учебникъ товаровѣдѣнія съ приложе-  
ніемъ словаря наименованій товаровъ на русскомъ, нѣмецкомъ,  
французскомъ и англійскомъ языкахъ, а также схемъ главнѣйшихъ  
производствъ. Части I—II. 1902—1904 г.

Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества. Хими-  
ческая часть за 1905 годъ (отъ проф. Д. К. Бобылева).

Курнаковъ, Н. и Кузнецовъ, А. О камидахъ натрія.  
С.-Петербургъ. 1906 г.

Курнаковъ, Н. и Жемчужный, С. Изоморфизмъ соеди-  
неній калия и натрія. С.-Петербургъ. 1906 г.

Курнаковъ, Н. По поводу замѣтки проф. О. Руффа.

Любавинъ, Н. Техническая химія. Томъ IV. Тяжелые металлы.  
2-я часть. Москва. 1906 г.

Любавинъ, Н. Каѳедра технологіи и технической химіи въ  
Московскомъ Университетѣ съ 1855 года.

Матеріалы для изученія металлографіи, издаваемые подъ  
редакціей проф. Н. С. Курнакова. Вып. III. С.-Петербургъ. 1906 г.



Рамзай Вильямъ. Современная химія. Часть I: теоретическая химія. Переводъ С. В. Лебедева и Е. П. Остроумовой. С.-Петербургъ. 1906 г.

Рихтеръ, В. Учебникъ неорганической химіи. 12 изданіе. Обработалъ и дополнилъ Л. Двейнъ. С.-Петербургъ. 1906 г.

Сперанскій, А. Краткій курсъ химіи. Москва. 1906 г.

Уставъ С.-Петербургскаго Общества народныхъ университетовъ.

Чугаевъ, Л. Изслѣдованія въ области комплексныхъ соединений. Москва. 1906 г.

Щербаковъ, А. Объ установкѣ титра щелочей и кислотъ Часть I. Ёдкій натръ и кислоты: сѣрная, соляная и щавелевая Казань. 1906 г.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles. 30 année 1905—1906, 3—6 fascicules. Luvain. 1906.

Annals of the New-York Academy of Sciences, late Lyceum of natural History. Vol. I: 1—13; Vol. II: 1—6, 12; Vol. III: 9—13. Vol. IV: 1—8, 10—12; Vol. V: 1—12; Vol. VI: 1—12; Vol. XI: 4—12. New-York. 1877—1897.

International Catalogue of Scientific Literature. Second annual Issue, D. Chemistry. 2—1904, 3—1905. London.

Merklen, Fr. Etudes sur la Constitution des Savons du Commerce dans ses rapports avec la fabrication. Marseille. 1906.

Ossendowski, A. Badania nad wydzielaniem gazów z węgla kamiennego bez procesu destylacji. 1906 г.

Ossendowski, A. Kilka Słów o czarnej modyfikacyi siarki. 1906 г.

Въ этомъ засѣданіи сдѣланы слѣдующія сообщенія:

## 177. О вліяніи растворителя на предѣлъ и скорость реакцій. Д. П. Коновалова.

(Получено 29 октября).

Обширный опытный матеріалъ свидѣтельствуетъ о большомъ вліяніи растворителя на скорость реакцій, но съ какимъ факторомъ связано это вліяніе до сихъ поръ не найдено. Вліяніе растворителя на предѣлъ реакцій не изучено. Докладчикъ избралъ объектомъ изслѣдованія изученныя имъ раньше равновѣсія амилена и трихлороуксусной кислоты. Въ качествѣ растворителя употреблялись углеводороды, простые эфиры и сложные.

Предѣлъ реакціи по Нернсту и Тамману долженъ соответствовать формулѣ  $\frac{(a-x)(1-x)}{xV} = k$ . Формула эта не соответствуетъ дѣйствительности, ибо не принимаетъ въ разсчетъ измѣненія среды при измѣненіи состава; но она можетъ служить для характеристики вліянія растворителя. Сравнивая наблюдаемые предѣлы съ вычисленными по этой формулѣ, т. е. въ предположеніи, что дѣйствіе растворителя сводится къ увеличенію объема, находимъ: углеводороды повышаютъ предѣлъ соединенія амилена съ кислотой, эфиры простые и сложные — понижаютъ. Углеводороды повышаютъ скорость и прямой и обратной реакціи, эфиры понижаютъ. Эти вліянія находятся въ связи съ измѣненіями упругости пара въ растворахъ. Повышеніе упругости пара соответствуетъ увеличенію активной массы и связано съ увеличеніемъ скорости, пониженіе — съ уменьшеніемъ. Въ состояніи равновѣсія эти вліянія компенсируются только частью, и предѣлъ перемѣщается соответственно разности измѣненій упругости пара въ двухъ противоположныхъ частяхъ системы равновѣсія.

В. А. Кистяковскій отъ имени автора дѣлаетъ слѣдующее сообщеніе.

### 178. Изслѣдованіе состава твердой и жидкой фазъ въ системахъ, заключающихъ воду, сулему и хлористый калий.

*В. И. Тихомирова.*

(Получено 28 ноября).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

С. А. Толкачевъ дѣлаетъ отъ имени авторовъ слѣдующія сообщенія:

### 179. О вліяніи циклической связи на реакціонную способность. П. И. Петренко-

*Критченко.*

(Получено 26 ноября).

Авторъ критикуетъ проводимое Стюартомъ и Бали положеніе, что кетонныя реакціи наступаютъ въ моментъ изомеризаціи въ энольныя соединенія, и доказываетъ правильность своихъ выводовъ относительно вліянія циклической связи на реакціонную способность кетоновъ.

Вторая часть замѣтки посвящена выясненію преимуществъ теоретической, основанной на стереохимическихъ соображеніяхъ, точки зрѣнія автора сравнительно съ эмпирической точкой зрѣнія, выставляемой Н. Меншуткинымъ въ послѣдней статьѣ о полиметиленовыхъ соединеніяхъ.

## 180. О составѣ и свойствахъ гидрата бромноватоалюминіевой соли.

*Д. В. Добросердова.*

(Получено 5 декабря).

Замѣтка является естественнымъ продолженіемъ изслѣдованія «Хлорноватокислый алюминій, его гидраты и ходъ его разложенія при нагреваніи» <sup>1)</sup>.

Добытые результаты цѣликомъ противорѣчатъ тѣмъ немногимъ свѣдѣніямъ о бромноватомъ алюминіи, какія имѣются въ литературѣ <sup>2)</sup>.

Бромноватый алюминій выдѣленъ авторомъ при выпариваніи надъ крѣпкой сѣрной кислотой въ разрѣженномъ пространствѣ раствора этой соли, полученнаго двойнымъ обмѣномъ сѣрнистаго алюминія и бромноватаго барія. Составъ выдѣлившихся *кристалловъ* —  $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Они слабо гигроскопичны, плавятся при  $62,3^\circ$  въ безцвѣтную жидкость, которая при нѣскольکو высшей температурѣ разлагается съ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ брома. Нагреваніемъ при  $100^\circ$  получаютъ массу состава:  $\text{Al}_2(\text{BrO}_3)_3(\text{BrO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соли не можетъ быть получена въ безводномъ состояніи безъ разложенія и, какъ и слѣдовало ожидать, является энергичнымъ окислителемъ. Полученный гидратъ отвѣчаетъ моногидрортокислотѣ вида  $\text{Rn}(\text{OH})_6 = \text{RnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 181. О соединеніи бромистаго алюминія съ эфиромъ. В. А. Плотникова.

(Получено 3 декабря).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

По поводу сообщенія В. А. Плотникова Б. Н. Меншуткинъ замѣчаетъ, что онъ еще въ октябрѣ 1903 года выдѣлилъ

<sup>1)</sup> Ж. Р. Х. О. 36, 468 (1904).

<sup>2)</sup> Раммельсбергъ, Pogg. An., 55, 63.



въ хорошихъ кристаллахъ соединеніе  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Для полученія этого эфирата въ эксикаторъ помѣщался свѣжеперегнанный безцвѣтный бромистый алюминій и совершенно сухой этиловый эфиръ: бромистый алюминій поглощаетъ паръ эфира и переходитъ въ  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Этотъ эфиратъ кристаллизуется изъ эфира въ длинныхъ безцвѣтныхъ пластинкахъ, при храненіи скоро желтѣющихъ и плавящихся около  $40^\circ$ . Было произведено нѣсколько опредѣлений растворимости бромистаго алюминія въ эфирѣ при разныхъ температурахъ, но изслѣдованіе это не было доведено до конца. По окончаніи изученія системы бромистый алюминій—эфиръ и нѣкоторыхъ другихъ системъ съ бромистымъ алюминіемъ, результаты работы будутъ доложены Химическому Обществу.

## 182. Къ вопросу о самостоятельности коллоидальнаго и аморфнаго состояній.

*П. П. Веймарна.*

(Доставлено 3 декабря).

Какъ видно изъ прежнихъ сообщеній <sup>1)</sup> авторъ, по мѣрѣ полученія новыхъ экспериментальныхъ данныхъ, долженъ былъ отрѣшиться отъ господствующихъ взглядовъ на коллоидальное и аморфное состоянія. Установивъ единство причинъ и общность послѣднихъ, показавъ возможность перехода отъ кристалловъ черезъ всевозможные осадки къ студню (обнаружено явленіе полного застудиванія) въ зависимости отъ концентраціи растворовъ, участвующихъ въ реакціи обмѣна—авторъ, изучивъ теперь микроструктуру и послѣдующую кристаллизацию этихъ осадковъ, приходитъ къ полному отрицанію трактованія коллоидальныхъ и аморфныхъ образований, какъ особыхъ состояній вещества; также авторъ категорически отвергаетъ возможность считать эти осадки *«твердыми жидкостями»*. Какъ уже было сообщено, гидрозоль и гидрогель состоятъ изъ двухъ фазъ: жидкой—насыщенный растворъ—и твердой—ультрамикроскопическіе кристаллики; минимальная величина ихъ есть та, при которой, благодаря векторіальности структуры, невозможно ихъ непосредственное срастаніе безъ нарушенія кристаллической однородности. Сопоставляя изложенное съ явленіемъ Маіорана (Majorana) (1902), изученнымъ ближе Кутономъ и Муго-

<sup>1)</sup> Протоколы О. Х. Р. Ф. Х. О. № 2, 3, 4, 6 и 7.

номъ <sup>1)</sup>), состоящимъ въ одинаковости магнито-оптическихъ свойствъ гидрозолей гидрата окиси желѣза и желѣза Бредига съ кристаллическими эмульсіями, авторъ видитъ непосредственное подтвержденіе своего вывода другимъ путемъ и заключаетъ, что всѣ гидрозоли должны обнаруживать феноменъ Маіорана, если только взвѣшенные кристаллики не чрезмѣрно малы. Авторъ еще въ первомъ сообщеніи указалъ путь для полученія коллоидальныхъ и аморфныхъ образований типичнѣйшихъ кристаллоидовъ, хорошо растворимыхъ въ водѣ (реакція олеиновокислой мѣди и HCl въ бензолѣ). Недавняя работа Пааля и Кюна <sup>2)</sup>, получившихъ NaCl и NaBr въ видѣ студенистыхъ осадковъ, при осуществленіи реакціи въ бензолѣ, вполне оправдала предсказаніе автора. Меньшая прочность гидрогелей NaBr и полученіе кристалловъ NaJ въ тѣхъ же условіяхъ, если только скорости реакцій одинаковы, указываютъ на большую растворимость NaBr и NaJ. Увеличеніе концентраціи должно способствовать прочности этихъ осадковъ. Кромѣ вышеупомянутыхъ выводовъ, авторъ долженъ сдѣлать слѣдующіе: 1) *скорости диффузии электролитовъ и теченія реакцій въ крѣпкихъ неорганическихъ студняхъ значительно меньше, чѣмъ въ водѣ, и иногда исчезающе малы*; недавняя работа Бекхольда и Циглера <sup>3)</sup> указываетъ на замедленіе диффузии электролитовъ въ крѣпкихъ органическихъ студняхъ ( $\delta$ -галактанъ и глютинъ); 2) *новыя фазы вообще появляются первоначально въ ультрамикроскопическомъ состояніи, особенно при значительной быстротѣ процесса*, напирѣмъ, при разслаиваніи растворовъ двухъ жидкостей, при реакціи въ газобразномъ состояніи съ образованіемъ жидкаго продукта, какъ показалъ еще Тиндаль, при быстромъ сгущеніи пара и пр. Отсутствіе векторіальнаго спѣленія накладываетъ на эти явленія своеобразный отпечатокъ; 3) *пересыщеніе растворовъ иногда также объясняется ультрамикроскопичностью выдѣляющейся фазы*. Только что перечисленныя заключенія являются частнымъ случаемъ общаго закона природы, съ особенной ясностью проводимаго Оствальдомъ и заключающемся въ томъ, что вещество сперва получается въ неустойчивомъ состояніи, наиболѣе близкомъ къ первоначальному, съ наибольшимъ запасомъ свободной энергіи. Поэтому сначала выдѣляются мелкія капли и мелкіе кристаллики, которые путемъ пе-

<sup>1)</sup> С. R. 141, 317 и 349 (1905).

<sup>2)</sup> Ber. Ber. 39, 2859—2863 (1906).

<sup>3)</sup> Zeit. phys. Chem. 56, 105 (1906).

регонки или растворенія стремятся уменьшить энергію поверхности. Ясно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ аморфные осадки могутъ состоять изъ кристалликовъ менѣе стойкихъ видоизмѣненій. Въ виду тѣсныхъ рамокъ реферата, авторъ вынужденъ оставить безъ разсмотрѣнія другія стороны вопроса.

### 183. Къ вопросу о переходѣ кристаллическихъ веществъ въ такъ называемыя „твердыя жидкости“.

(Сообщеніе 1-е). *И. И. Веймарна.*

(Получено 3 декабря).

Уже въ половинѣ прошлаго столѣтія Франкенгеймъ, Негели, Барреде-Сенъ-Венанъ съ различныхъ точекъ зрѣнія отрицали самостоятельность аморфнаго состоянія. Работы Грема, тѣсно связавшія аморфное и коллоидальное состоянія, рѣзко разграничившія коллоиды и кристаллоиды, явились противовѣсомъ воззрѣніямъ Франкенгейма, которыя не были признаны. Работа Фойгта <sup>1)</sup>, подтверждающая идеи Сенъ-Венана, заставила склоняться нѣкоторыхъ изслѣдователей (Нернстъ, Гротъ) къ представленіямъ Франкенгейма. Наконецъ Тамманъ отождествилъ аморфное состояніе съ жидкимъ, и его идеи получили широкое распространеніе. Но теорія упругости (Венанъ и Фейгтъ) и кристаллографія, въ особенности (В. В. Никитинъ, Вернадскій), не могутъ допустить существованія твердыхъ жидкостей. В. В. Никитинъ доказалъ невозможность существованія «твердыхъ жидкостей» съ кристаллографической точки зрѣнія и вывелъ свойства жидкостей изъ представленія о безконечной симметріи ихъ частицъ. Говоря иначе, твердыя системы исчерпываются 32-мя видами симметріи, а 33-ій видъ—безконечной симметріи—будетъ подвиженъ, и форма его кристалла—шаръ; капли же твердаго тѣла, по удачному выраженію Вернадскаго—многогранники. Въ прежнихъ сообщеніяхъ автора былъ изложенъ опытный матеріалъ, подтверждающій теоретическія воззрѣнія Никитина, сдѣланныя послѣднимъ совершенно независимо отъ автора. Получая вещества реакціей двойного обмѣна при вышеописанныхъ условіяхъ, авторъ вывелъ, что *скорость кристаллизаціи прогрессивно растетъ, а*

<sup>1</sup>. Ann. Wied (38, 573 (1889).



*размѣры кристаллическихъ зеренъ въ концѣ концовъ уменьшаются до ультрамикроскопической величины.* Интересно было прослѣдить правильность этого закона при кристаллизаціи путемъ быстрого охлажденія. Авторъ для начала своего изслѣдованія выбралъ металлы и ихъ сплавы. Охлажденіе достигалось выливаніемъ небольшихъ массъ металловъ въ холодную воду, погруженіемъ металлическихъ тиглей съ расплавленнымъ металломъ въ замороженную ртуть или отливкой въ массивныя металлическія формы, окруженныя жидкимъ воздухомъ. Предварительныя испытанія съ Cd, Bi, Sb, Ni и моноантимонидомъ никкеля подтверждаютъ вышеупомянутое правило, но такъ какъ автору еще не удалось примѣнить наиболѣе энергичнаго охлажденія къ такимъ металламъ, какъ Ag, Cu, Ni, Fe и пр., то быстро охлажденные металлы состоятъ изъ ясно различаемыхъ, при увеличеніи въ 500—1000 разъ, кристаллическихъ зеренъ. Сопоставляя этотъ результатъ съ уже добытымъ, авторъ считаетъ весьма проблематичнымъ существованіе нижней кривой плавленія Таммана, гдѣ жидкость плавится въ кристаллы, и кристаллы застываютъ въ жидкость. По мнѣнію автора подъ максимальными давленіями и при наиболее низкихъ температурахъ, благодаря уменьшенію подвижности частицъ и увеличенію векторіальнаго сцѣпленія <sup>1)</sup>, возможна лишь кристаллическая структура, которая такимъ образомъ является единственной характеристикой твердаго состоянія. Авторъ попутно изслѣдуетъ физическія свойства быстро охлажденныхъ металловъ.

Изслѣдованіе продолжается.

#### 184. Къ вопросу о каталитическихъ реакціяхъ.

*А. М. Оссендовскаго.*

(Получено 7 ноября).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

#### 185. Испытаніе нѣкоторыхъ жирровъ, обращающихся на рынкахъ Дальняго Востока.

*А. М. Оссендовскаго.*

(Получено 7 ноября).

Рефератъ этого сообщенія не доставленъ.

<sup>1)</sup> Дьюаръ (Proceed. of the R. Institution, томъ 14, ч. II, 1895, стр. 1), показалъ, что сопротивленіе металловъ разрыву сильно увеличивается при низкихъ температурахъ.

# 186. Синтезъ и свойства $\alpha$ -этил- $\beta$ -толилэтилен-молочной кислоты *И. Мазуревича*.

(Получено 15 ноября).

По предложенію проф. С. Н. Реформатскаго изслѣдовано было дѣйствіе цинка на смѣсь бромасянаго эфира и паратолуиловаго алдегида. Полученъ эфиръ  $\alpha$ -этил- $\beta$ -толилэтиленмолочной кислоты съ т. кип.  $190,5^{\circ} - 191^{\circ}$  при 28 мм. давленія и  $d_4^{18} = 1,04243$ . Выходъ сырого эфира около  $95\%$  по сравненію съ вычисленнымъ. При обмыливаніи эфира получена соотвѣтствующая кислота съ формулой  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{COOH}$  и т. пл.  $134^{\circ} - 135^{\circ}$ . Составъ оксикислоты доказанъ анализами какъ самой кислоты, такъ ея солей. Анализованы слѣдующія соли:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2 \text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$ . При перегонкѣ оксикислоты съ  $10\%$ -ой сѣрной кислотой полученъ углеводородъ  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$  съ т. кип.  $218^{\circ} - 218,5^{\circ}$  и уд. в.  $d_4^{25} = 0,88926$ . При кипяченіи съ водою, а также при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, оксикислота распадается на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и вышеупомянутый углеводородъ, который констатированъ также и при сухой перегонкѣ оксикислоты.

# 87. Явленія изомеризаціи среди непредѣльных циклическихъ углеводовъ.

Статья 2-я. Объ изомеризаціи въ ряду диметилциклогексеновъ.

*Н. Д. Зелинскаго и И. Ф. Гутта*.

(Получено 7 декабря).

Оптически дѣятельный  $\beta$ -метилциклогексанолъ черезъ хлоридъ  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$  ( $92^{\circ} - 92,5^{\circ}$  при 100 мм.) реакціей съ магніемъ и триэтилметиленомъ превращенъ въ метил-(1)-циклогексилкарбиолъ-(3), имѣющій слѣдующія свойства: т. к.  $90^{\circ}$  (12 мм.) и  $93^{\circ} - 195^{\circ}$  при обыкновенномъ давленіи;  $d_4^{20} = 0,9055$  и  $n_{20}^D = 1,4600$ ; вращеніе у этого алкоголя лѣвое:  $\alpha_D = -40,24'$  ( $l=1$  дцм.) Его іодидъ обладаетъ такими свойствами: т. к.  $94^{\circ} - 94,5^{\circ}$ ;  $d_{40}^{19} = 1,4499$ ;  $n_{19} = 1,5260$ ; откуда  $MR = 50,36$ ; теорія для  $\text{C}_7\text{H}_{13} - \text{CH}_2\text{I}$  требуетъ  $49,90$ . Іодидъ метил-(1)-циклогексилкар-

бинола-(3) имѣетъ очень пріятный ароматическій запахъ. Если вести отщепленіе у этого іодида элементовъ іодистаго водорода ѣдкимъ кали, но въ различныхъ условіяхъ, то наблюдается образование двухъ углеводородовъ состава  $C_8H_{14}$ , рѣзко отличающихся другъ отъ друга свойствами, что съ несомнѣнностью указываетъ на отщепленіе іодистаго водорода по несовпадающимъ направленіямъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Такъ водно-алкогольный растворъ ѣдкаго кали, при нагрѣваніи до  $100^\circ$  и даже нѣсколько выше, ведетъ къ образованію углеводорода съ т. к.  $120^\circ - 120,05$  (попр.); уд. вѣсъ его  $d_4^{20} = 0,7950$ ;  $\bar{\alpha}_4^{18} = 0,7967$  и  $n_{18^\circ} = 1,4458$ . Откуда  $MR = 36,80$ , тогда какъ теорія для  $C_8H_{14}$  требуетъ  $36,43$ . Здѣсь наблюдается небольшой инкрементъ въ рефракціи; то же мы наблюдали и для углеводорода  $C_7H_{12}$ , полученнаго въ соответственныхъ условіяхъ изъ іодида циклогексилкарбинола.

Углеводородъ  $C_8H_{14}$  обладаетъ довольно значительнымъ *малымъ* вращеніемъ,  $\alpha_D = -26^\circ 48'$  ( $l = 1$  дцм.); кристаллическаго нитрозохлорида не образуетъ. Не входя пока въ разсмотрѣніе его строенія, замѣтимъ только, что бициклическая структура даннаго углеводорода нами не исключается.

Бромъ присоединяется къ нему, но параллельно идетъ, даже при сильномъ охлажденіи до  $-70^\circ$ , и реакція замѣщенія, такъ что на ряду съ дибромидомъ  $C_8H_{14}Br_2$  ( $114^\circ - 116^\circ$  <sup>1)</sup> при 16 мм.) образуется и монобромидъ съ т. к.  $66^\circ - 68^\circ$  при 15 мм.; послѣдній имѣетъ слабое право вращеніе:  $\alpha_D = 3^\circ 8'$  ( $l = 1$  дцм.).

Реакція цинковой пыли на растворъ дибромиды въ абсолютномъ спиртѣ ведетъ обратно къ углеводороду, свойства котораго: т. к.  $118^\circ - 120^\circ$  (744 мм.);  $\bar{\alpha}_4^{20} = 0,7976$ ; оптическая дѣятельность его слабо выражена:  $\alpha_D = -2^\circ 12'$  ( $l = 1$  дцм.). Тожественъ-ли этотъ углеводородъ съ исходнымъ или нѣтъ, объ этомъ пока у насъ вполнѣ опредѣленныхъ данныхъ не имѣется.

Иначе идетъ отщепленіе іодистаго водорода при нагрѣваніи до  $220^\circ$  іодида метил-(1)-циклогексилкарбинола-(3) съ *воднымъ* растворомъ ѣдкаго кали. Углеводородъ ( $C_8H_{14}$ ), при этомъ возникающій, имѣетъ такія константы: т. к.  $124^\circ - 125^\circ$  (попр.);  $d_4^{20} = 0,7984$ ;  $d_4^{18,5} = 0,7997$  и  $n_{18,5} = 1,4461$ .  $MR = 36,68$ ; теорія для  $C_8H_{14}$  требуетъ  $36,43$ . По своему запаху онъ напоминаетъ нѣ-

<sup>1)</sup>  $\alpha_D = 22$  ( $l = 1$  дцм.).



сколько ароматическіе углеводороды. Вращеніемъ обладаетъ *правымъ*:  $\alpha_D = 28^\circ 8'$  ( $l = 1$  дцм.), т. е.  $[\alpha]_D = 35^\circ,24$ . Кристаллич. нитрозохлорида не даетъ. Полученный углеводородъ, повидимому, представляетъ метиленовое производное метилциклогексана; и если это подтвердится, то въ немъ будемъ имѣть антиподъ того углеводорода, который полученъ недавно Валлахомъ <sup>1)</sup> разложеніемъ метилциклогексенуксусной кислоты. Метил(1)метилен(3)циклогексанъ Валлаха вращаетъ влево:  $[\alpha]_D = -29^\circ$  и кипитъ при  $123^\circ - 124^\circ$ .

Ближайшее изученіе строенія упомянутыхъ углеводородовъ и ихъ отношеніе къ диметилциклогексену, образующемуся отнятіемъ воды у диметил-(1,3)-циклогексанола-(3), нами продолжается.

Въ заключеніе укажу еще, что въ сторону образованія метиленциклогексана ведетъ и нагрѣваніе іодида циклогексилкарбинола съ воднымъ рѣдкимъ кали до  $220^\circ - 225^\circ$ .

## 188. Объемное опредѣленіе водорода въ минеральныхъ и органическихъ веществахъ.

*А. П. Лидова.*

(Получено 17 ноября).

При накаливаніи предварительно прокаленного въ струѣ сухого химически чистаго водорода магнія въ порошокъ съ какимъ бы то ни было веществомъ, минеральнымъ или органическимъ, содержащимъ водородъ или химически присоединенный, входящій въ частицу вещества, или въ видѣ конституціонной и гигроскопической воды, всегда происходитъ выдѣленіе водорода.

Въ большинствѣ случаевъ реакція идетъ до конца, т. е. весь содержавшійся въ данномъ веществѣ водородъ выдѣляется въ газообразномъ состояніи, и, слѣдовательно, измѣряя объемъ его при нормальныхъ условіяхъ, является возможнымъ опредѣлить % содержаніе водорода.

Вмѣстѣ съ тѣмъ само собою понятно, что для качественного обнаруженія присутствія водорода въ томъ или другомъ веществѣ этотъ приемъ работы представляетъ очень удобный, быстрый и совершенно надежный методъ.

Ходъ опредѣленія таковъ: 100 миллиграммовъ вещества смѣши-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 347, 342.

вается и истирается въ ступкѣ съ 1 граммомъ прокаленного магнезія въ порошокъ, смѣсь пересыпается въ толстостѣнную трубочку изъ тугоплавкаго стекла до 18 см. длиною и около 0,8 см. діаметромъ, поверхъ смѣси насыпается еще 1—1½ гр. прокаленного магнезія, вмѣсто азбестоваго тампона помѣщается спираль изъ тонкой алюминіевой пластинки въ 1 см. шириной, трубочка закрывается пробкой и соединяется помощью толстостѣннаго каучука съ волюменометромъ Лунге.

По установкѣ прибора дѣлають въ немъ небольшое разрѣженіе и начинаютъ прокалывать верхній слой чистаго магнезія и алюминіевую спираль. Когда этотъ слой раскалится до красна, осторожно и понемногу приступаютъ къ нагрѣванію, а затѣмъ и накалivanію слоя смѣси вещества съ магнезіемъ.

Выдѣляющійся водородъ собирается въ газозмѣрительной трубкѣ. Когда больше не замѣчается увеличенія объема, даютъ прибору охладиться, закрываютъ кранъ у газозмѣрительной трубки и приводятъ полученный объемъ водорода къ 760 мм. и 0°. Метода, какъ это видно изъ прилагаемыхъ аналитическихъ данныхъ, даетъ вполне удовлетворительные результаты, и средняя погрѣшность опредѣленія колеблется въ предѣлахъ отъ 0,24 до 0,54%.

## 189. Оптическое изслѣдованіе Биби-Эйбатскихъ нефтей. М. А. Ракузина.

(Получено 17 ноября).

По порученію Геологическаго Комитета въ С.-Петербургѣ изслѣдовано 8 нефтей изъ Биби-Эйбата изъ различныхъ глубинъ: отъ 126 саж. до 308 саж. Установлены: 1) одинаковый коэффициентъ «оптической непрозрачности» всѣхъ 8 нефтей; 2) правое вращеніе погонь и 3) характерное отношеніе погонь къ реактивамъ *Чугаева* <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ мы видимъ, что и нефть изъ Биби-Эйбата представляетъ общія свойства съ другими изслѣдованными до сихъ поръ мною и друг. нефтями на землѣ. Одинаковая «степень обугливанія» изслѣдованныхъ 8 нефтей даетъ основаніе предполагать, что и «періодъ ихъ обугливанія» продолжался одинаковое время и что слѣдовательно нефти эти принадлежать къ одной формаціи. Далѣе интересно отмѣтить, что нефти эти

<sup>1)</sup>  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COOH}$ .

нѣсколько болѣе обуглены, чѣмъ Балаханская сырая нефть. Само собою разумѣется, что произведенная въ лабораторіи перегонка даетъ понятіе и о технической цѣнности изслѣдуемыхъ нефтей. Подробности въ отчетѣ.

Академику *О. Н. Чернышеву* и Горному Инженеру *Дм. Вас. Голубятникову* за содѣйствіе къ работѣ и руководящія указанія считаю долгомъ выразить сердечную признательность.

Работа произведена въ Хим.-Бактер. Институтѣ Д-ра *М. Б. Вериеля*, въ Москвѣ.

## 190. Къ химіи замѣщенныхъ меркураммоніевъ. *К. В. Харичкова.*

(Получено 20 ноября).

Изслѣдованію подвергнуты тѣ соединенія, которыя получаютъ изъ щелочныхъ растворовъ при дѣйствіи реактива Несслера на метил-, этил-, пропи- и диметиламинъ. Здѣсь должны существовать соединенія различныхъ типовъ. Изъ нихъ окрашенныя, аналогично іодистому меркураммонію, должны содержать хромофорную группу  $\text{Hg-J}$ . Неокрашенныя, напр. этиламиновое, не отличающееся прочностью, на основаніи аналитическихъ данныхъ и нѣкоторыхъ химическихъ свойствъ, представляетъ иное строеніе, чѣмъ окрашенныя соединенія (метил- и пропиламиновое). Метиламинъ даетъ два видоизмѣненія замѣщенныхъ меркураммоніевъ—желтое и оранжевое, различнаго состава и строенія. Можетъ быть приписываемое нѣкоторыми авторами (*Бюиссонъ*) непостоянство состава іодистаго меркураммонія обусловливается существованіемъ двухъ постоянныхъ соединеній, образующихся въ различныхъ относительныхъ количествахъ, въ зависимости отъ условій реакціи. Характерно по своему составу и свойствамъ соединеніе пропиламина.

Реактивъ Несслера можетъ не только служить для индивидуальнаго различенія низшихъ аминовъ, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ и для рѣшенія вопроса, имѣется ли въ растворѣ первичный или вторичный аминъ.

## 191. Къ вопросу о качественномъ различеніи аминовъ различнаго замѣщенія.

*К. В. Харичкова.*

(Получено 20 ноября).

Въ нѣкоторыхъ руководствахъ по химіи <sup>1)</sup> описывается калори-

<sup>1)</sup> Behal, Traité de Chimie organique I, 343.



ческая реакція Ришини, служащая для различенія первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ аминовъ. По способу Ришини оперируютъ слѣдующимъ образомъ: растворъ амина обрабатываютъ ацетономъ и нитропруссиднымъ натріемъ. При этомъ первичные амины даютъ будто бы красное окрашиваніе, вторичные—голубое, третичные не реагируютъ.

Обстоятельство это было провѣрено мною на различныхъ аминахъ. При этомъ оказалось, что все сказанное относительно третичныхъ аминовъ остается въ силѣ, они не показываютъ при обработкѣ ацетономъ и нитропруссиднымъ натріемъ никакого окрашиванія. Первичные амины, растворимые въ водѣ, даютъ это окрашиваніе сейчасъ же, высшіе амины даютъ его не сразу, а спустя нѣкоторое время, при условіи достаточнаго избытка ацетона (напр. гептил-аминъ). При этомъ получаются различные оттѣнки окрашиванія, отъ вишневаго до кроваво-краснаго.

Вторичные амины, вопреки указанному при описаніяхъ къ реакціи Ришини, реагируютъ какъ первичные. Испытаны въ этомъ направленіи диметиламинъ, диэтиламинъ, дипропиламинъ, дибутил-аминъ и диамиламинъ. Всѣ перечисленные амины даютъ при обработкѣ ацетономъ и нитропруссиднымъ натріемъ не голубое, а красное окрашиваніе, а диэтиламинъ даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Такимъ образомъ реакція Ришини можетъ служить только для отличія третичныхъ аминовъ отъ первичныхъ и третичныхъ. Въ послѣднихъ двухъ рядахъ различіе можетъ быть установлено, кромѣ другихъ способовъ, при посредствѣ реактива Несслера. Этотъ способъ провѣренъ на метил-, этил- и пропиламинъ. По кратковременной обработкѣ солей ихъ окислителями (марганцовокислый калий, азотистокислый натрій) и послѣдующей перегонкѣ со щелочью, они образуютъ съ реактивомъ Несслера, при стояніи въ теченіе нѣкотораго времени—одноіодистую ртуть (грязно-зеленаго цвѣта), вторичные амины, низшіе, этой реакціи возстановленія не показываютъ, но даютъ осадки, разлагающіеся съ образованіемъ двуіодистой ртути.

Манипуляція ведется слѣдующимъ образомъ. Растворъ амина обрабатываютъ слабой сѣрной кислотой и азотистонатріевою солью (2%-мъ растворомъ, въ количествѣ не болѣе 1 куб. сант.). Черезъ  $1\frac{1}{2}$  часа приливаютъ избытокъ раствора  $\text{NaHO}$  и перегоняютъ; перегонъ улавливаютъ въ соляную кислоту. Далѣе растворъ испытываютъ приливаніемъ Несслерова реактива. По отстаиваніи осадка меркурамонія, сверху обнаруживается зеленоватый слой одноіодистой ртути.

Особенно характерно относится къ этому опыту диметиламинъ, дающій съ реактивомъ Несслера осадокъ, не измѣняющійся въ продолженіе нѣсколькихъ дней и все время сохраняющій характерный цвѣтъ ржавчины.

## 192. Качественная реакція на нафтенны.

*К. В. Харичкова.*

(Получено 2 ноября).

Въ сообщеніи моемъ «О нѣкоторыхъ свойствахъ солей нафтенновыхъ кислотъ и качественномъ отличіи ихъ отъ соотвѣтствующихъ солей жирныхъ кислотъ», читанномъ въ одномъ изъ засѣданій общества въ 1897 году, я показалъ, что нафтенновыя кислоты обладаютъ характернымъ свойствомъ образовывать ярко окрашенныя мѣдныя соли, растворимыя въ бензинѣ и др. углеводородныхъ жидкостяхъ и легко извлекаемыя этими жидкостями. Жирныя и ароматическія кислоты этимъ свойствомъ не обладаютъ, а образуютъ при тождественныхъ условіяхъ (т.-е. при осажденіи нейтральныхъ щелочныхъ солей мѣднымъ купоросомъ) блѣдно окрашенныя и трудно извлекаемыя углеводородами мѣдныя соли. Этотъ эффектный опытъ былъ любезно демонстрированъ въ засѣданіи по моей просьбѣ Н. С. Курнаковымъ.

Та же реакція могла бы служить и для качественного открытія нафтенновъ въ смѣсяхъ съ углеводородами жирнаго ряда, напр. въ нефти, но необходимо найти доступный способъ окисленія нафтенновъ въ соотвѣтствующія имъ кислоты. Обычные окислители, какъ хромовая смѣсь, хамелеонъ, перекись натрія не переводятъ нафтенновъ въ нафтенновыя кислоты. Дѣйствіе азотной кисло приводитъ въ образованію двусосновныхъ жирныхъ кислотъ.

Удовлетворительные результаты получаются лишь примѣненіемъ способа Доната, состоящаго въ окисленіи нагрѣтыхъ углеводородовъ воздухомъ, въ присутствіи щелочи, которая является въ данномъ случаѣ каталитическимъ веществомъ.

Этотъ способъ я рекомендую слѣдующимъ образомъ использовать на практикѣ для открытія нафтенновъ: 200 граммовъ испытуемой углеводородной смѣси и 2 грамма порошкообразнаго ѣдкаго кали <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Съ ѣдкимъ натромъ реакція идетъ очень медленно.

нагрѣваютъ въ круглодонной колбѣ на масляной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ до  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$ , непрерывно пропуская черезъ жидкость сухой воздухъ въ теченіе 12 часовъ. При этомъ углеводороды желтѣютъ, а на днѣ колбы отлагается бурый слой мыла, смѣшаннаго съ другими продуктами окисленія. Углеводородную жидкость и осадокъ испытываютъ отдѣльно. Первую обрабатываютъ слабымъ (2%) рѣдкимъ кали при нагреваніи, отдѣленную на раздѣлительной воронкѣ вытяжку нейтрализуютъ слабой соляной кислотой, затѣмъ приливаютъ мѣднаго купороса и бензина и всю смѣсь взбалтываютъ. Темнозеленое (съ синеватымъ оттѣнкомъ) окрашивание бензинового слоя свидѣтельствуетъ о присутствіи нафтеновой кислоты.

Бурый осадокъ мыла растворяютъ въ спиртѣ, фильтруютъ черезъ стеклянную вату и выпариваютъ на водяной банѣ. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, нейтрализуютъ и испытываютъ мѣднымъ купоросомъ и бензиномъ.

Описанная реакція, весьма характерная и чувствительная, кромѣ качественного открытія нафтеноевъ можетъ служить и для рѣшенія другого вопроса, именно для опредѣленія относительной каталитической способности щелочей, путемъ измѣренія количества нафтеновой кислоты, образующейся при тождественныхъ условіяхъ окисленія одной и той же углеводородной жидкости по способу Доната. Опыты въ этомъ направленіи производятся.

### Протоколъ 126-го Засѣданія Отдѣленія Химіи Императорскаго Общества Любителей Естествознанія Антропологии и Этнографіи, происходившаго 17-го ноября 1906 г.

Предсѣдательствуетъ А. П. Сабанѣевъ, предсѣдатель Отдѣленія. Присутствуютъ 20 членовъ и 21 посторонній. Читается и утверждается протоколъ предыдущаго засѣданія. Въ члены Отдѣленія единоголосно избираются: Василій Ивановичъ Никитинъ, провизоръ, Александръ Іосифовичъ Горскій, окончившій Московскій Университетъ.

Библіотекарь Отдѣленія Вл. В. Челинцевъ сообщаетъ, что въ библіотеку Отдѣленія поступили слѣдующія книги:

Отъ авторовъ:

Н. Н. Любавинъ 1) Техническая химія, 4 тома; 2) Амміач-



ныя соединенія валеріановаго алдегида; 3) О глюксаль и глюксальнѣ; 4) О пиридинныхъ соединеніяхъ; 5) Химикъ Дюма въ характеристикѣ А. В. Гофмана.

Н. Decker 6). W. W. Markownikow.

А. П. Сабанѣвъ. 7) Изслѣдованія о соединеніяхъ ацетилена, ч. I и II. 8) О преподаваніи аналитической химіи. 9) Восемь оттисковъ о коллоидахъ. 10) Три оттиска объ изомеріи солей аммонія, гидросиламина и гидразина. 11) Два оттиска о неорганическихъ соляхъ гидразина и о полученіи  $N_3H$ —кислоты. 12) Три оттиска о галогидныхъ производныхъ  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$ , о гексабромтетраметилеѣ. 13) Химическое изслѣдованіе Липецкихъ минеральныхъ водъ. 14) Химическое изслѣдованіе Даубинской желѣзистой воды. 15) О новомъ колориметрическомъ методѣ опредѣленія минимальныхъ количествъ желѣза.

Б. Н. Меншуткинъ. 16) М. В. Ломоносовъ, какъ физико-химикъ. 17) Подробный указатель къ предыдущей статьѣ. 18) Сокращенный очеркъ о Ломоносовѣ изъ «Annal. der Naturphilos». 19) Девять оттисковъ объ эфиратахъ галогидныхъ соединеній магнія. 20) О нѣкоторыхъ молекулярныхъ соединеніяхъ  $CaCl_2$ . 21) Два оттиска объ моноэфиратѣ  $MgBr_2$  и двуэфиратѣ  $MgBr_2$  и  $MgJ_2$ . 22) Гелій.

И. А. Каблуковъ. 23) Основныя начала неогранической химіи, 3-е изданіе. 24) Основныя начала физической химіи, выпускъ II. 25) У. Джиббсъ и значеніе его трудовъ въ ученіи о химическомъ равновѣсіи. 26) М. В. Ломоносовъ. 27) В. В. Марковниковъ. 28) Über Druck und Zusammensetz. der Dämpfe v. Lös. in wässrigem Aethylalkohol. 29) О химической номенклатурѣ. 30) Глицерины или трѣхатомные спирты и ихъ производныя. 31) Второй международный конгрессъ по сельскохозяйственному образованію въ Льежѣ. 32) Стассфуртскія соли. Условія ихъ образованія и разложенія по изслѣдованіямъ Вантъ-Гоффа и его учениковъ.

Отъ А. П. Сабанѣва.

33) Сабанѣвъ, Прозинъ, Раковский. Пять оттисковъ о циклическихъ нитрилахъ, изонитрилахъ и ихъ производныхъ. 34) А. Джеваховъ. Забѣтка о борнокислыхъ соляхъ гидразина. 35) Е. Кислаковский. Химическій анализъ двухъ образцовъ глауберовой соли изъ Закавказья.

Отъ И. А. Каблукова.

36) Каблуковъ и Антушевичъ. Пчелиный воскъ. Руководство къ качественному и количественному анализу пчелинаго воска и

его подписей. 37) Каблуковъ и Писаревъ. О винодѣліи изъ меда.

Отдѣленіе приноситъ благодарность вышеозначеннымъ лицамъ и выказываетъ надежду, что его стремленіе составитъ при библиотекѣ отдѣлъ монографій и диссертаций русскихъ химиковъ и впродъ встрѣтитъ сочувствіе среди русскихъ ученыхъ.

Въ этомъ засѣданіи сдѣлали сообщенія:

1. В. В. Челинцевъ. Вліяніе радикаловъ на характеръ дополнительныхъ валентностей кислорода и азота.

2) И. П. Остромысленскій.

«Объ органическихъ растворителяхъ нѣкоторыхъ модификацій углерода».

Докладчикъ останавливается на томъ, что кромѣ обычныхъ растворителей, каковыми являются алкоголь, эфиръ и др., каждое органическое вещество всегда растворяется и въ тѣлахъ, болѣе, или менѣе близкихъ ему по конституціи. Такъ гомологи и разстановочные изомеры (Stellungsisomerie) всегда растворимы другъ въ другѣ.

Прослѣживая закономерность эту въ ароматическомъ ряду, докладчикъ не встрѣтилъ исключеній. Напротивъ того, закономерность эта всегда распространяется значительно дальше высказаннаго положенія.

Явленіе изоморфизма, позволяющее подчасъ дедуцировать конституцію неизвѣстнаго вещества, — подъ угломъ зрѣнія теоріи твердыхъ растворовъ, является вѣскою поддержкой высказанныхъ положеній.

Рядомъ сопоставленій докладчикъ указываетъ на близкую конститутивную связь аморфнаго угля съ декацикленомъ (тринафтиленбензоломъ):



какъ и вообще со всѣми т. назыв. полициклическими, или «конденсированными» углеводородами (послѣдовательность образованія изъ каменноугольной смолы; высокій молек. вѣсъ; способность возгоняться, не плавясь; высшія среди другихъ органическихъ соединений точки плавленія; высокое процентное содержаніе С; почти полная нерастворимость въ обычныхъ растворителяхъ и т. д.).

Декацикленъ согласно наблюденіямъ докладчика даетъ при окисленія меллитовую кислоту, почти въ тѣхъ-же точно условіяхъ, при которыхъ ее даетъ и аморфный уголь или графитъ.

Попытка докладчика растворить въ расплавленной массѣ декациклена нѣкоторые сорта графита въ цѣльныхъ кускахъ (уральскій графитъ съ Вайевки и нерчинскій графитъ съ пункинскихъ горъ) увѣнчалось успѣхомъ, — хотя съ нѣкоторыми возраженіями еще необходимо считаться. Растворъ—чернаго цвѣта, не прозраченъ; растворимость достигаетъ приблизительно 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; одновременно съ раствореніемъ происходитъ частичное разложенье декациклена, плавящагося при 387°—съ выдѣленіемъ аморфнаго угля.

Право дальнѣйшаго изслѣдованія сдѣланнаго наблюденія докладчикъ оставляетъ за собой.

3) В. С. Гулевичъ. О тождествѣ игнотина и карнозина.

4) Р. П. Кримбергъ. О нѣкоторыхъ соединеніяхъ карнитина.

Секретарь Отдѣленія *Н. Курсановъ*.

#### Дни засѣданій въ 1907 году.

11 января	10 мая
1 февраля	13 сентября
1 марта	4 октября
5 апрѣля	1 ноября
26 апрѣля	13 декабря

#### Вниманію гг. членовъ Отдѣленія.

На основаніи постановленія Отдѣленія въ засѣданіи 4-го декабря 1903 года, дѣлопроизводитель покорнѣйше проситъ всѣхъ гг. докладчиковъ, какъ городскихъ, такъ и иногороднихъ, присылать подробное заглавіе сообщеній вмѣстѣ съ краткими (не болѣе 300 словъ) рефератами для протоколовъ за четыре дня до засѣданія, т. е. не позже 9 часовъ вечера въ воскресенье, предшествующее засѣданію. Сообщенія,



полученныя дѣлопроизводителемъ послѣ этого срока или безъ рефератовъ для протокола, не помѣщаются на повѣстку и откладываются до слѣдующаго засѣданія.

Пакеты просятъ адресовать на имя дѣлопроизводителя Отдѣленія Химіи въ химическую лабораторію университета.

Срокъ доставленія сообщеній съ рефератами къ слѣдующему засѣданію—воскресенье 7 января, 9 часовъ вечера.

На основаніи постановленія въ засѣданіи Отдѣленія 2-го марта 1906 года, Совѣтъ покорнѣйше проситъ авторовъ писать статьи по возможности четко. Статьи, написанныя неразборчиво, будутъ переписываться за счетъ авторовъ.

---

ЖУРНАЛЪ  
РУССКАГО  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА  
при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

---

Томъ XXXVIII.

---

ОТДѢЛЪ второй.

изданъ подъ редакціею

Ал. ФАВОРСКАГО

при участіи

*Д. Добросердова, Б. П. Дыбовскаго, Ю. С. Залькинда, Н. Захаріеса, В. В. Курилова, Б. Н. Меншуткина, Д. Н. Монастырскаго, В. А. Яковлева.*

Корректуру держалъ Б. Н. Меншуткинъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.  
1906.





## ОБЪЯСНЕНИЕ СОКРАЩЕНИИ,

употребляемыхъ въ I и II отдѣлахъ XXXVIII тома.

Ж. Р. Х. О. . . . .	Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, часть химическая.
Ж. Р. Ф. О. . . . .	Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, часть физическая.
Прот. Х. О. . . . .	Протоколы засѣданій Отдѣленія Химіи Русскаго Физико-Химическаго Общества.
Amer. Ch. Journ., или Am. Chem. J.	American Chemical Journal, edited by Ira Remsen, Baltimore. U. S. A.
Ann. de chim. phys. . . . .	Annales de chimie et de physique. Paris.
Berl. Ber. или Ber. . . . .	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
Bull. de l'Acad. de Belgique . . . .	Bulletin d'Académie Royale de belles lettres et de sciences de Belgique.
Bull. soc. chim., или Bull. . . . .	Bulletin de la société chimique de Paris.
Ch. Centralbl. или Cbl. . . . .	Chemisches Central-Blatt, herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. Redaction Dr. A. Hesse. Berlin.
Chem. News. . . . .	The Chemical News and Journal of physical science. London. Ed. by Sir W. Crookes.
Chem. Zeitschr. . . . .	Chemische Zeitschrift, herausgegeben von Dr. F. B. Ahrens. Berlin.
Chem. Ztg. . . . .	Chemiker Zeitung, begründet von Dr. G. Krause, Red. Dr. v. Vietinghoff-Scheel, Cöthen.
C. R. . . . .	Comtes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Dingl. Polyt. Journ. . . . .	Dingler's Polytechnisches Journal. Augsburg.
Gaz. chim. ital. . . . .	Gazzetta chimica italiana. Roma.
Jahresb. f. Ch., или Jahr. . . . .	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.
Journ. Amer. Chem. Soc. . . . .	Journal of the American Chemical Society. Easton, Pa. U. S. A.
Journ. Chem. Soc. (или Trans.) . . .	Journal of the Chemical Society. London.
Journ. chim. phys. . . . .	Journal de chimie physique, publié par M. Philippe A. Guye, Genève—Paris.
Journ. phys. Chem. . . . .	The Journal of physical Chemistry, edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. Ithaca, N. Y. U. S. A.
Journ. prakt. Chem. . . . .	Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Dr. E. von Meyer. Leipzig.

Lieb. Ann. или Ann. Chem. Pharm. . . . .	J. Liebig's Annalen der Chemie (Annalen der Chemie und Pharmacie). Leipzig.
Mon. für Chem., или Mon. . . . .	Monatshefte für Chemie. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Phil. Mag. . . . .	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Sciences. London.
Phys. Chem. Centralbl. . . . .	Physikalisch - chemisches Centralblatt, herausgegeben von Dr. M. Rudolphi. Leipzig.
Pogg. Ann., или Wied. Ann. или Ann. Phys. . . . .	Annalen der Physik, herausgegeben von W. Wien und M. Planck. Leipzig.
Proc. Am. Ac. of Arts. . . . .	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Chem. Soc. . . . .	Proceedings of the Chemical Society, edited by the secretaries. London.
Proc. Roy. Soc. . . . .	Proceedings of the Royal Society. London.
Rec. de trav. или Rec. Pays Bas. . . . .	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgique, Leide.
Rev. gén. Chimie . . . . .	Revue générale de Chimie pure et appliquée, fondée par Ch. Friedel et G. Jaubert. Paris.
Trans. Roy. Soc. Edinb. . . . .	Transactions of the Royal Society of Edinburg.
Wien. Acad. Ber. . . . .	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeit. anal. Chem., или Fres. Zeit. . . . .	Zeitschrift für analytische Chemie, begründet von Fresenius. Wiesbaden.
Zeit. anorg. Chem. . . . .	Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von Gerhard Krüss, herausgegeben von G. Tammann und Richard Lorenz. Hamburg und Leipzig.
Zeit. angew. Chem. . . . .	Zeitschrift für angewandte Chemie, herausgegeben von Dr. B. Rassow. Berlin.
Zeit. chem. Appar. . . . .	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde, herausgegeben von Ph. Schuberger. Berlin.
Zeit. phys. Chem. . . . .	Zeitschrift für physikalische Chemie, geleitet von Wilh. Ostwald und J. H. Van't Hoff. Herausgeber R. Luther. Leipzig.
Zeit. f. Electr. . . . .	Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Abegg und Dr. H. Danneel. Halle a. S.

Томы обозначены цифрой жирным шрифтомъ, цифры для обозначения страницъ обыкновеннымъ шрифтомъ. Если передъ томомъ стоитъ цифра въ скобкахъ, то это обозначаетъ серію, если же цифра въ скобкахъ стоитъ послѣ тома, значитъ отдѣлъ. Напр. Ann. chim. phys. [3] **28**, 171 значитъ Annales de chimie et de physique, 3-me série. Tome 28, page 171; или же Ж. Р. X. O. **15** (2), 20, значитъ Журналъ Русскаго Химическаго Общества, томъ 15, отдѣлъ второй, стр. 20. Цифры курсивомъ обозначаютъ годъ.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

## Отчетъ о дѣятельности Отдѣленія химіи Императорскаго Общества любителей естествознанія, антропологии и этнографіи за 1904—1905 годъ

Въ отчетномъ году дѣлами отдѣленія завѣдывали: предсѣдатель А. П. Сабанѣевъ, товарищъ предсѣдателя Н. Я. Демьяновъ, секретарь Н. И. Курсановъ, казначей С. Н. Наумовъ и библіотекаръ В. В. Челинцевъ. Въ началѣ отчетнаго года у Отдѣленія химіи числилось 115 членовъ. Въ теченіе года вновь избраны слѣдующія лица: Робертъ Петровичъ Кримбергъ, Моисей Абрамовичъ Ракузинъ, Федоръ Васильевичъ Церевитиновъ, Дмитрій Федоровичъ Каширинъ и Самуилъ Моисѣевичъ Чериковъ. Въ настоящее время у Отдѣленія химіи числится 120 членовъ.

Въ теченіе года Отдѣленіе химіи имѣло засѣданія, на которыхъ были сдѣланы слѣдующія сообщенія:

*В. С. Гулевичъ* отъ имени *В. В. Викмана* о дѣйствіи  $\text{NH}_4\text{CN}$  на кетокислоты ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .

*В. С. Зерновъ*. О разложеніи свѣтомъ нѣкоторыхъ галоидныхъ соединенийъ.

*М. А. Ракузинъ*. Критическій обзоръ теорій нефтеобразованія.

*Б. А. Соломина*. О нитроокраскахъ тимола.

*А. В. Степановъ*. Отщепленіе галоида, стоящаго въ бензолномъ ядрѣ, при помощи металлическаго натрія и алкоголя.

*Л. А. Чугаевъ*. О нѣкоторыхъ соединеніяхъ диметилпирона.

*А. Е. Чичибабинъ*. Къ вопросу о трехатомномъ углеродѣ.

Протоколы отдѣленія химіи печатались въ Ж. Р. Х. О. Въ отчетномъ году отдѣленіемъ химіи была издана книга «Памяти В. В. Марковникова», содержащая рѣчи, произнесенныя на засѣданіи, посвященномъ памяти Владимира Васильевича, докторскую диссертацию и статью о происхожденіи соляныхъ озеръ.

Для соисканія преміи В. П. Мошнина въ отдѣленіе химіи была представлена работа В. В. Челинцева, подъ заглавіемъ «Экспериментально-теоретическія изслѣдованія въ области магній органическихъ соединеній». Для разсмотрѣнія сочиненія была избрана коммиссія, въ которую вошли: К. В. Мошнинъ, А. П. Сабанѣевъ, Н. Я. Демьяновъ, И. В. Егоровъ, В. С. Гулевичъ и Л. А. Чугаевъ. На основаніи письменнаго отзыва коммиссіи о сочиненіи отдѣленіе химіи на засѣданіи 7 октября 1905 года признало его достойнымъ преміи.



Отчетъ казначея о состояніи кассы:

На 1-ое октября 1904 года въ кассѣ состояло:

Капиталь «Сборника о нефти» . . . . .	264 р. 35 к.
Капиталь «Ломоносовскаго Сборника» . . . . .	515 » 12 »
Капиталь Отдѣленія химіи . . . . .	204 » 44 »

Итого . . . . . 983 р. 91 к.

Съ 1-го октября 1904 года по 1-е октября 1905 года поступило:

Пособіе отъ Императорскаго Общества любителей естествознанія, антропологіи и этнографіи . . . . .	350 р. — к.
Проценты съ 7 листовъ 4 <sup>о</sup> / <sub>о</sub> государственной ренты 100-рублеваго достоинства съ сентября 1902 года по мартъ 1905 годъ . . . . .	72 » 85 »
Остатокъ отъ расходовъ по библиотекѣ за 1904 годъ . . . . .	3 » 60 »
Взята ссуда подъ залогъ 7 листовъ 4 <sup>о</sup> / <sub>о</sub> государственной ренты . . . . .	300 » — »

Итого . . . . . 726 р. 45 к.

Съ 1-го октября 1904 года по 1-е октября 1905 года израсходовано:

Изданіе книги «Памяти В. В. Марковникова» . . . . .	657 р. 10 к.
Печатаніе протоколовъ . . . . .	40 » — »
Выдано библиотечарю на расходы по библиотекѣ . . . . .	75 » — »
Канцелярскіе расходы и расходы по разсылкѣ изданій отдѣленія . . . . .	25 » — »
Вознагражденіе служителямъ . . . . .	10 » — »
Печатаніе портрета В. В. Марковникова въ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft . . . . .	186 » 80 »
Уплочено въ редакцію «Русскихъ Вѣдомостей» за публикацію . . . . .	7 » 14 »
Проценты по ссудѣ въ 300 руб. (изъ 6 <sup>о</sup> / <sub>о</sub> ) . . . . .	9 » 50 »
За храненіе <sup>о</sup> / <sub>о</sub> бумагъ . . . . .	1 » 20 »

Итого . . . . . 1011 р. 74 к.

На 1-е октября 1905 года въ кассѣ состоитъ наличными . . . . .

7 листовъ 4 <sup>о</sup> / <sub>о</sub> государственной ренты за вычетомъ изъ нихъ ссуды (677 р. 54 к.—300 р.) . . . . .	21 р. 8 к.
	377 » 54 »

Итого . . . . . 398 р. 62 к.

Составляющихъ:

Капиталь «Сборника о нефти» . . . . .	306 р. 64 к.
Капиталь «Ломоносовскаго Сборника» . . . . .	91 р. 98 к.

### Отчетъ по библиотекѣ Отдѣленія химіи:

Въ отчетномъ году въ библиотеку выписывались слѣдующія періодическія изданія:

Monatshefte für Chemie.  
Gazzetta chimica Italiana.  
Comptes rendus de l'Academie des Sciences.  
Recueil de Travaux chimiques des Pays-Bas.  
American chemical Journal.  
Chemische Zeitschrift.

Кромѣ того въ библиотеку отдѣленія въ отчетномъ году поступило 15 книгъ и монографій, перечисленныхъ въ протоколѣ 12 мая 1905 года.

Секретарь отдѣленія *Николай Курсановъ*.

## Отношеніе физической химіи къ физикѣ и химіи.

И. вантъ-Гофъ <sup>1)</sup>.

(Переводъ съ англійскаго Д. К. Добросердова) <sup>2)</sup>.

Согласно программѣ я имѣю разсмотрѣть: «Общіе принципы и основныя концепціи, которые связываютъ физическую химію со смежными науками, въ связи съ исторіей развитія этой науки».

Позвольте мнѣ начать съ опредѣленія физической химіи, какъ науки, посвященной введенію физическихъ знаній въ химію на пользу послѣдней. Основываясь на этомъ опредѣленіи, я позволю себѣ ограничить свою задачу отношеніями физической химіи къ двумъ наукамъ, ее составляющимъ—физикѣ и химіи.

Но и ограничившись этими отношеніями (а ихъ не только два <sup>3)</sup>), я бы хотѣлъ еще болѣе сѣзуть свою задачу, чтобы, въ духѣ этого Конгресса, привлечь Ваше вниманіе къ широкимъ обобщеніямъ; я долженъ, такимъ образомъ, идти только по двумъ направленіямъ, отвѣчая на два вопроса, касающіеся двухъ основныхъ проблемъ химіи:

I. Что дала физическая химія для нашихъ представленій о веществѣ?

II. Что дала физическая химія для нашихъ представленій о средствѣ?

Небольшая таблица, которую я имѣю честь представить Вашему вниманію, даетъ возможность отвѣтить на эти вопросы, обращаясь къ исторіи развитія нашей науки, которую я и намѣреваюсь прослѣдить:

<sup>1)</sup> Сообщение, читанное передъ секціей физической химіи на Международномъ Конгрессѣ искусствъ и наукъ въ Сень-Луи, 22-го сентября 1904 г. Опубликовано съ разрѣшенія Конгресса.

<sup>2)</sup> Изъ The Journal of physical Chemistry (1905) 9, 2 (February).

<sup>3)</sup> Этому предмету я посвятилъ восемь лекцій въ Чикаго, появившихся затѣмъ въ Decennial Publications подъ заглавіемъ «Physical Chemistry in the service of Sciences» Chicago 1903. (Существуетъ русскій переводъ Браудо, ред. проф. Вальдена, Рига (1903), изд. Лёффлера. Прим. пер.).

## I. Представленія о веществѣ.

1. Лавуазье, Дальтонъ (1808).
2. Гей-Люссакъ, Авогадро (1811).
3. Дюлонгъ, Пти, Митчерлихъ (1820).
4. Фарадэй (1832).
5. Бунзенъ, Кирхгоффъ (1861).
6. Периодическая система (1869).
7. Пастёръ (1853), Стереохимія (1874).
8. Рауль, Аррениусъ (1886—7).
9. Радиоактивность (Беккерель, Г-да Кюри).

## II. Представленія о сродствѣ.

1. Бертолле, Гюльдбергъ, Вааге (1867).
2. Верцелиусъ, Гельмгольтцъ (1887).
3. Митчерлихъ, Спрингъ (1904).
4. Девилю, Дебрэ, Бертело.
5. Томсенъ, Бертело (1865).
6. Горстманнъ, Гиббсъ, Гельмгольтцъ.

## I. Физическая химія и наши представленія о веществѣ. — Концепціи атомовъ и молекулъ.

Говоря вообще можно сказать, что первое примѣненіе физическихъ знаній къ развитію нашихъ представленій о матеріи состояло главнымъ образомъ въ приложеніи физическихъ методовъ и приборовъ къ изученію свойствъ вещества. Такъ, дѣйствительно, и обстоило дѣло въ физической химіи въ первомъ періодѣ ея существованія.

Обозрѣвая исторію химіи, мы должны будемъ признать, что одинъ изъ первыхъ и важнѣйшихъ шаговъ былъ сдѣланъ при изученіи физическаго свойства—вѣса и при введеніи для этой цѣли физическаго прибора—вѣсовъ. Главнымъ образомъ благодаря этому Лавуазье и явился великимъ новаторомъ въ химіи; только благодаря тому, что химическія превращенія начали контролироваться вѣсами, и удалось придти къ основнымъ законамъ химіи—закону сохраненія вѣса и закону постоянныхъ и кратныхъ отношеній. Эти законы были суммированы Дальтономъ въ плодотворномъ, хотя и гипотетическомъ представленіи объ атомахъ, утверждающемъ, какъ хорошо извѣстно всѣмъ намъ, что каждый элементъ существуетъ въ видѣ маленькихъ неизмѣняемыхъ частичекъ, тождественныхъ для даннаго элемента, но различныхъ для различныхъ элементовъ.

Какъ изученіе вѣса привело къ идеѣ объ атомахъ, такъ и изученіе другого физическаго свойства, объема и плотности, привело къ нашему представленію о молекулахъ. Эти молекулы, которыя можно представлять себѣ, какъ созвѣздія атомовъ, являются необходимыми уже при Дальтоновскомъ представленіи; но тогда еще нельзя было рѣшить, на примѣръ при бинарныхъ соединеніяхъ, состоятъ ли они изъ двухъ или изъ двадцати атомовъ. Едва ли нужно упоминать, что затѣмъ Гей-Люссакъ, а особенно Авогадро, на основаніи объемныхъ отношеній химически реагирующихъ газовъ, пришли къ заключенію, что молекулы газовъ занимаютъ при тождественныхъ условіяхъ равные объемы. Съ тѣхъ поръ мы имѣемъ въ рукахъ надежный методъ опредѣленія относительныхъ вѣсовъ такихъ молекулъ.

Подобно тому, какъ изученіе физическихъ свойствъ, вѣса и объема, привело къ концепціямъ атомовъ и молекулъ, столь точно опредѣленнымъ, что относительные вѣса этихъ существей представляютъ основныя константы химіи, такъ и дальнѣйшее изученіе физическихъ свойствъ привело къ широ-



кимъ обобщеніямъ касательно природы атомовъ и молекулъ, которыя мы теперь очертимъ вкратцѣ.

### Свойства атомовъ.

Что касается атомовъ, то я обращаю Ваше вниманіе на четыре особенности, которыя представляются мнѣ фундаментальной важности. Во-первыхъ, Дюлонгъ и Пти нашли, что физическое свойство, называемое теплоемкостью, приблизительно одно и то же для различныхъ атомовъ, т. е. количество теплоты, требуемое для даннаго повышенія температуры, почти не мѣняется для атомныхъ количествъ: оно одно и то же для 7 частей литія и 240 частей урана.

Во-вторыхъ, Фарадей, изучая электрическую проводимость электролитовъ, т. е. водныхъ растворовъ солей, нашелъ, что количества электричества, которыя могутъ переноситься атомами, мѣняются, какъ цѣлыя числа: напримѣръ, отъ единицы—для калия—къ двумъ—для цинка. Это основное свойство, дающее точнѣйшее выраженіе нашему представленію о валентности, получило отъ Гельмгольца чрезвычайно ясное выраженіе въ допущеніи, что электричество, какъ и матерія, состоитъ изъ атомовъ, положительныхъ или отрицательныхъ, и что матеріальные атомы способны съ ними соединяться—калій съ однимъ положительнымъ, цинкъ съ двумя, хлоръ съ однимъ отрицательнымъ—и переносить, такимъ образомъ, ихъ при электролизѣ.

Третій великій шагъ впередъ былъ сдѣланъ при изученіи свѣта; это—тоже физическое свойство. Бунзенъ и Кирхгоффъ нашли, что при накаливаніи въ газообразномъ состояніи каждый атомъ испускаетъ опредѣленный наборъ свѣтовыхъ волнъ, производящій характерный мѣстный спектръ, который является точнѣйшимъ качественнымъ признакомъ даннаго атома и служитъ, такимъ образомъ, въ высшей степени плодотворнымъ руководителемъ въ дѣлѣ открытія новыхъ видовъ матерій.

Послѣднее обобщеніе, которое я долженъ упомянуть, это—обобщеніе Ньюлэндса, Менделѣева и Лотара Мейера, охватывающее всѣ физическія свойства вообще, утверждая, что они варьируютъ вмѣстѣ съ возростаніемъ атомнаго вѣса по періодическому закону. Всего рѣзче обнаруживается это для атомнаго объема, который проходитъ черезъ максимальное значеніе при литіи (7), натріи (23), калии (39), рубидіи (85) и цезіи (133). Соотвѣтствующая періодичность наблюдается и для другихъ свойствъ, напримѣръ, для валентности, т. е. способности соединяться съ электрическими атомами, которая при указанныхъ элементахъ проходитъ черезъ единицу. Аналогичное явленіе наблюдается для температуръ плавленія и кипѣнія, которыя для этихъ металловъ въ высшей степени низки.

Если бы моя программа до извѣстной степени не исключала самыхъ послѣднихъ изслѣдованій, ограничивая меня лишь прошлымъ нашей науки, то я долженъ былъ бы рассмотретьъ еще одно физическое свойство—радіоактивность, которая, повидимому, также представляетъ собою свойство атомовъ. По крайней мѣрѣ, я настоятельно обращаю Ваше вниманіе на то обстоятельство, что способность дѣлать воздухъ проводящимъ электричество и характерный спектръ, при посредствѣ которыхъ открытъ былъ радій, суть свойства физическія.

### Свойства молекулъ.

Обращаясь къ молекуламъ, я вкратцѣ очерчу три главнѣйшихъ обобщенія. Первое—это открытіе Митчерлиха, что аналогичное молекулярное строеніе отвѣчаетъ аналогичной внѣшней кристаллической формѣ; это—такъ называемый изоморфизмъ. Позвольте мнѣ прибавить, что едва ли существуетъ болѣе удовлетворительное доказательство правильности нашего взгляда на внутреннее строеніе матеріи, чѣмъ идентичность кристаллической формы различныхъ квасцовъ, въ которыхъ мы признаемъ аналогичную внутреннюю структуру.

Второй шагъ, до извѣстной степени подобный первому, сдѣлавъ былъ Пастёромъ, который вывелъ диссиметрію въ молекулярномъ строеніи изъ диссиметріи въ свойствахъ, оптическихъ и кристаллографическихъ. Напримѣръ, обыкновенная правовращающая винная кислота и ея лѣвовращающій антиподъ обнаруживаютъ эту диссиметрію какъ въ оптическомъ вращеніи, такъ и въ особой, такъ называемой энантиморфной, кристаллической формѣ. Предположено было, что эти молекулы имѣютъ аналогичное строеніе, отличающаяся одна отъ другой лишь какъ правая рука отъ лѣвой. Какъ хорошо извѣстно, позднѣе было опредѣлено вѣроятное молекулярное строеніе и была основана стереохимія.

Третьимъ огромнымъ шагомъ впередъ было открытіе способовъ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ веществъ. Путь къ этому открытію проложило главнымъ образомъ примѣненіе закона Авогадро къ осмотическимъ давленіямъ въ связи съ измѣреніями точекъ замерзанія и упругостей пара, произведенными Раулемъ. Мы можемъ теперь утверждать, что жидкое состояніе вовсе не характеризуется высокой сложностью молекулъ. Далѣе, Аррениусъ ввелъ важное представленіе, которое въ непосредственной связи съ даннымъ вопросомъ приводитъ къ допущенію существованія іоновъ въ электролитахъ, напримѣръ, присутствія отрицательно заряженныхъ атомовъ хлора и положительно заряженныхъ атомовъ натрія въ растворѣ обыкновенной соли. Къ этому въ высшей степени плодотворному предположенію привело, главнымъ образомъ, изслѣдованіе физическаго свойства—электропроводности.

### Заключеніе.

Если послѣ краткаго суммированія свойствъ матеріи мы попытаемся взглянуть въ ея природу, то мы придемъ къ тому заключенію, что матерія не является сплошной, но построена изъ центровъ дѣйствія, обладающихъ, по видимому, вѣчнымъ существованіемъ и мѣняющихся лишь положеніе, которое они занимаютъ; эти центры суть атомы. Они какимъ-то образомъ притягиваются и образуютъ молекулы; какимъ именно образомъ—сказать довольно трудно. Представленіе молекулъ на подобіе планетныхъ системъ, съ обыкновеннымъ притяженіемъ и центробѣжной силой въ равновѣсіи, исключается по той причинѣ, что при абсолютномъ нулѣ отсутствуетъ всякое движеніе. Отталкивательная сила, въ которой мы нуждаемся, можетъ быть электрической природы, и, такимъ образомъ, мы приходимъ къ нашей комбинаціи матеріальныхъ и электрическихъ атомовъ. Въ этомъ представленіи, дѣйствительно, заключается нѣчто притягательное, и если мы примемъ для углерода, что онъ можетъ соединяться съ четырьмя одинаково заряженными электрическими



атомами и удерживать их силою упругой природы, то мы придемъ, такимъ образомъ, къ возможности равновѣсія и тетраэдральной группировкѣ. Затрудненіе я встрѣчаю лишь въ томъ, что незаряженный атомъ углерода, придя въ поприкосновеніе съ только что описанными іонами, долженъ отнимать отъ нихъ половину ихъ электрическаго заряда, и, такимъ образомъ, валентность элементовъ могла быть уменьшена на единицу. Самая недавняя гипотеза, что матерія построена изъ одного только электричества, находится опять внѣ предѣловъ этого доклада

Позвольте мнѣ теперь обратиться ко второй части моего предмета и коснуться задачи сродства; въ самомъ дѣлѣ, дѣйствіе, которое удерживаетъ атомы вмѣстѣ, можетъ быть вполне отнесено къ сродству.

## II. Физическая химія и наши представленія о сродствѣ.

Въ то время, какъ физическая химія въ первомъ періодѣ своего развитія была главнымъ образомъ посвящена изученію физическихъ свойствъ матеріи, второй и современный періодъ характеризуется господствующимъ положеніемъ задачи сродства.

Эта перемѣна въ общемъ направленіи нашей науки идетъ рука объ руку съ различіемъ въ способѣ работы: при разработкѣ нашихъ представленій о матеріи, физическая химія ввела физическіе методы и приборы для изученія физическихъ свойствъ, при разработкѣ же нашихъ представленій о сродствѣ физическая химія ввела физическіе принципы.

### Сродство, разсматриваемое, какъ сила.

Вначалѣ сродство разсматривалось, какъ сила, и въ этомъ направленіи естественно было считать химическимъ агентомъ Ньютоновское притяженіе. Такъ это и было, когда Бертолле, а съ гораздо большимъ успѣхомъ Гульдбергъ и Вааге, приложили законы дѣйствія массъ къ проблемамъ сродства, формулировавъ отношеніе, извѣстное съ тѣхъ поръ подъ именемъ закона дѣйствующихъ массъ, согласно которому сродство пропорціонально вѣсу въ единицѣ объема.

Въ настоящее время, однако, намъ хорошо извѣстно, что сродство обладаетъ специфической природой и не зависитъ просто отъ вѣса; напротивъ, наименѣе тяжелые элементы, вообще говоря, наиболѣе активны. Берцелиусъ построилъ свою систему, основываясь на томъ представленіи, что элементы имѣютъ специфическій электрическій характеръ, положительный или отрицательный, и при соединеніи дѣйствуютъ электрическимъ притяженіемъ. Въ этомъ направленіи Гельмгольцъ сдѣлалъ дальнѣйшій шагъ, введя въ счетъ количественную сторону. Разсматривая электрическіе заряды, найденные изъ законовъ Фарадея, онъ указалъ на весьма большую важность того факта, что притяженіе, напримѣръ, между отрицательнымъ зарядомъ хлора и положительнымъ водорода далеко превышаетъ гравитаціонное притяженіе массъ. Такимъ образомъ, этимъ путемъ нельзя еще получить удовлетворительнаго представленія о сродствѣ.

### Сродство, измѣряемое какъ работа.

При дальнѣйшемъ развитіи науки мысль изслѣдователей приняла другое направленіе: занялись работой сродства и, казалось, это было рѣшитель-



нымъ шагомъ, когда Томсенъ и Бертело объявили, что теплота, развивающаяся при химическомъ превращеніи, отвѣчаетъ работѣ, которую можетъ произвести сродство. Въ самомъ дѣлѣ, какъ бы въ подтвержденіе этого, во многихъ случаяхъ апіорное вычисленіе теплого эффекта реакціи позволяло предсказаніе направленія, въ которомъ долженъ протекать процессъ и которое опредѣляется выдѣленіемъ тепла. Однако, этотъ принципъ, какъ бы онъ ни казался обоснованнымъ, нельзя еще считать абсолютно надежнымъ. Въ противорѣчіи съ нимъ, которое трудно обойти, стоятъ такіа химическія реакціи, при которыхъ поглощается теплота, напримѣръ взаимодействіе соляной кислоты и сѣрноватрѣвой соли.

Шагъ, дѣйствительно приводящій къ ясному и не встрѣчающему возраженій представленію о сродствѣ, былъ сдѣланъ при изученіи такъ называемыхъ обратимыхъ химическихъ процессовъ. Этотъ обратимый характеръ вѣдь ли нуждается въ особомъ поясненіи; его легко понять на примѣрѣ. Убьемъ цыпленка и приготовимъ изъ него супъ; было бы трудно вновь получить изъ него цыпленка. Это—потому, что приготовленный цыпчатый супъ—необратимъ. Напротивъ, давъ водѣ испариться или замерзнуть, легко вновь получить воду.

На первый взглядъ химическое превращеніе не кажется обратимымъ. И, дѣйствительно, оно не всегда обратимо, напримѣръ, взрывъ ружейнаго пороха. Но изслѣдованія Бертело и Пеанъ де Сенъ Жилля надъ взаимодействіемъ кислотъ и алкоголей и работы Девилля и Дебрэ надъ дѣйствіемъ высокой температуры, доводящимъ до разложенія даже воду, обнаружили, что многіе химическіе процессы могутъ идти и въ обратномъ направленіи. Дѣйствительно, мы имѣемъ типы процессовъ, въ точности отвѣчающихъ испаренію, напримѣръ, потеря паровъ воды гидратами; съ другой стороны, извѣстны процессы, отвѣчающіе затвердѣванію и плавленію, напримѣръ, распаденіе двойныхъ солей на ихъ компоненты при опредѣленной температурѣ, напримѣръ, при 77° для двойной уксуснокальціевой. Такимъ образомъ, аналогично физическимъ явленіямъ, мы имѣемъ въ этихъ обратимыхъ химическихъ процессахъ возможность равновѣсія; подобно тому, какъ мы можемъ имѣть на лицо одновременно воду и ея паръ при максимальномъ давленіи, возможно и сосуществованіе двухъ химически различныхъ формъ матеріи.

Такое обращеніе химическаго процесса можетъ имѣть мѣсто подъ вліяніемъ температуры, электричества, свѣта, давленія. Возможность измѣрить сродство всего легче представляется въ послѣднемъ случаѣ, какъ это предвидѣлъ Митчерлихъ. Я позволю себѣ взять примѣромъ гипсъ. Продажный жженый гипсъ, смѣшанный съ водой, соединяется съ нею. Мы знаемъ, что этотъ химическій процессъ можетъ произвести давленіе, и что этому процессу можно воспрепятствовать достаточнымъ давленіемъ и обратитъ его при помощи послѣдняго, что и удалось Спрингу, который, примѣнивъ давленіе, выдѣлилъ сѣрную кислоту изъ кислой сѣрноватрѣвой соли. Въ этихъ случаяхъ возможно точно опредѣлить предѣльное давленіе, выше котораго, напримѣръ, выдѣляется сѣрная кислота, въ то время, какъ давленіе ниже предѣльнаго уже преодолевается дѣйствіемъ сродства. Если химическій процессъ протекаетъ при давленіи лишь ничтожно меньшемъ того, которое можетъ задержать процессъ, т. е. практически при предѣльномъ давленіи, то работа сродства при этомъ равна максимуму; и это количество всегда остается одно

и тоже независимо отъ природы противодѣйствующаго агента, будь это электричество, свѣтъ или что-либо иное. Поэтому въ этомъ максимумѣ работы мы имѣемъ точную мѣру средства.

Весьма счастливымъ совпаденіемъ явилось то обстоятельство, что такое представленіе о средствѣ сдѣлало возможнымъ примѣненіе физическаго принципа, извѣстнаго подъ именемъ второго закона термодинамики. Этотъ принципъ возможно формулировать различными образомъ. Для моей цѣли достаточно будетъ указать, что онъ ограничиваетъ возможность естественныхъ процессовъ тѣми случаями, когда разниа въ напряженіи уменьшается. Если, наприимѣръ, имѣется разниа давленія въ двухъ частяхъ газа, то должно произойти движеніе, приводящее къ выравниванію давленія; если на лицо разниа температуры, то долженъ произойти соотвѣтствующій переносъ теплоты. Замѣчательно, что столь простыя необходимости, которыя чувствуются сами собою, могутъ быть выражены сложными, точно сформулированными уравненіями, что сдѣлано было Карно и Клаузіусомъ. Эти принципы впервые примѣнены были въ химіи Горстманномъ. Затѣмъ уже при послѣдовательномъ примѣненіи ихъ къ химическимъ проблемамъ Массье (Massieu), Гиббсомъ, Гельмгольтцемъ и другими получилась цѣлая система отношеній, касающихся проблемы средства; я могу лишь вкратцѣ указать на эти отношенія:

1. Средство можетъ быть измѣрено, какъ максимумъ количества работы, которую можетъ произвести химическій процессъ. Равновѣсіе имѣетъ мѣсто, когда это количество равно нулю.

2. Законъ дѣйствующихъ массъ можетъ быть выведенъ въ хорошо обоснованной и нѣсколько видоизмѣненной формѣ при ограниченіи его областью разрѣженныхъ газовъ и разведенныхъ растворовъ.

3. Принципъ Томсена-Бертело принимаетъ модифицированную форму въ правилѣ, что пониженіе температуры вызываетъ образованіе системы, которая развиваетъ теплоту. Съ этимъ правиломъ, наприимѣръ, находится въ согласіи тотъ фактъ, что при обыкновенныхъ температурахъ вода является стойкой по сравненію съ гремучимъ газомъ, при высокихъ же температурахъ это отношеніе извращается, какъ это и было показано Девиллемъ.

4. Наконецъ, мы имѣемъ правило фазъ, указывающее, наприимѣръ, въ какихъ случаяхъ химическія явленія сравнимы съ плавленіемъ и затвердѣваніемъ, и въ какихъ—съ испареніемъ и сгущеніемъ.

Всего же замѣчательнѣе то, что мы получили возможность трактовать проблемы средства способомъ, достойнымъ абсолютнаго довѣрія; такъ что наши вычисленія устанавливаютъ контроль надъ экспериментомъ независимо отъ какаго либо допущенія касательно природы средства или матеріи, предполагаемой носительницы средства.

---



## О волнахъ взрыва <sup>1)</sup>).

Г. В. Диксона.

(Переводъ съ нѣмецкаго В. Яковлева).

Имя Роберта Бунзена останется навѣки именемъ перваго пiонера въ области изслѣдованiя газовыхъ взрывовъ. Бунзенъ не только былъ первымъ изслѣдователемъ химическихъ процессовъ, совершающихся при газовыхъ взрывахъ, но ему наука обязана изобрѣтенiемъ и самыхъ методовъ, измѣряющихъ скорости распространения взрыва и измѣненiя давленiй въ различныхъ частяхъ сгорающихъ со взрывомъ газовыхъ массъ.

Въ послѣднiе годы газовые взрывы были предметомъ изслѣдованiя какъ со стороны практиковъ—инженеровъ, такъ и со стороны теоретиковъ—химиковъ; мы пользуемся энергiей взрыва и для мирныхъ, и для военныхъ цѣлей—мы дробимъ силой взрыва каменноугольные пласты для того, чтобы вызвать на поверхность земли аккумулярованную въ нихъ энергiю, силой взрыва мечемъ мы изъ своихъ смертоносныхъ орудiй снаряды, силой взрыва прокладываемъ себѣ путь, проводимъ туннели сквозь гигантскiя толщи горъ, силой газовыхъ взрывовъ мы заставляемъ летѣть подобно вихрю по гладкимъ дорогамъ легкiе автомобили.

Эмпирическимъ путемъ приходимъ мы къ открытiю различныхъ способовъ пользоваться двигательной или толкающей силой взрыва, научаясь въ то же время бороться съ дробящимъ, разрушительнымъ характеромъ взрыва; мы мало по малу покоряемъ себѣ повидимому неукротимые мощные импульсы, приущи детонаци.

Но какова въ сущности природа детонаци, въ чемъ состоитъ отличiе ея отъ обыкновеннаго взрыва?

На эти вопросы можно было получить отвѣты только послѣ ряда систематическихъ опытовъ относительно распространения пламени въ горящихъ, взорвавшихся газовъ.

Такiя изслѣдованiя, начатыя Бунзеномъ и продолжавшiяся Бертелло, Лешателье, Эттингеномъ и др., занимали и меня въ теченiе двадцати пяти лѣтъ. Работы такого рода чрезвычайно увлекательны для изслѣдователя, но вмѣстѣ съ тѣмъ сложная природа явленiй взрыва требуетъ для своего полного изученiя много, очень много труда и времени.

Бунзеновская теорiя прерывистаго горѣнiя.

Законъ Бертоллета—законъ дѣйствiя массъ—въ настоящее время одна изъ основъ нашей науки, пятьдесятъ лѣтъ спустя послѣ того, какъ онъ былъ

---

<sup>1)</sup> Изъ Berl. Ber. 38, 2419—2446, 1905.



высказанъ, все еще оставался не строго формулированнымъ и имѣлъ, казалось, чисто, качественный характеръ. Бунзенъ <sup>1)</sup> первый подвергъ этотъ законъ количественной провѣркѣ. Къ сожалѣнію опыты, на которыхъ онъ основывалъ свои заключенія, были не много поверхностны. Слава Бунзена, какъ великаго мастера въ химическихъ изслѣдованіяхъ и въ особенности искуснаго экспериментатора при работахъ съ газами, послужила причиной широкаго распространенія среди химиковъ вѣры въ прерывистый, скачками (discontinuirlich) ходъ химическаго превращенія. Ученики Бунзена оставались всегда вѣрными взглядамъ своего учителя, который умѣлъ, какъ никто другой, внушать свои идеи ученикамъ и заставлять ихъ развивать и далѣе эти идеи.

Бунзенъ считалъ доказаннымъ, что законъ Бертолле о дѣйствующихъ массахъ долженъ быть измѣненъ или подвергнутъ нѣсколько другому изложенію, другой формулировкѣ, если принять во вниманіе склонность газовъ образовывать соединенія въ простыхъ отношеніяхъ.

Онъ вызывалъ взрывъ газовыхъ смѣсей, въ которыхъ одинъ изъ газовъ, именно кислородъ, долженъ былъ распредѣляться между двумя другими—водородомъ и окисью углерода; Бунзенъ полагалъ, что ему удалось доказать непосредственнымъ наблюденіемъ, что количество образующихся соединеній—водяного пара и углекислоты—измѣняется не только пропорціонально измѣняющимся въ разныхъ опытахъ относительнымъ количествамъ присутствующихъ водорода и окиси углерода, но и что и отношеніе  $H_2O$  къ  $CO_2$  измѣняется внезапными скачками отъ простого отношенія 1:1 къ отношенію 1:2. Это Бунзеновское положеніе, принятое, излагавшееся на лекціяхъ и прилагаемое и къ другимъ химическимъ реакціямъ многочисленными учениками Бунзена, послужило исходной точкой въ 1876 году и моимъ собственнымъ изслѣдованіемъ.

Миѣ не было извѣстно, что Горстманъ <sup>2)</sup> также въ это время принялся за изслѣдованія этого рода. Мы оба, независимо другъ отъ друга, нашли, что Бунзенъ при своихъ изысканіяхъ опустилъ изъ вида одинъ важный факторъ, а именно, взаимодѣйствіе между водянымъ паромъ и окисью углерода при высокой температурѣ взрыва. Для этого рода изслѣдованій необходимо брать газы совершенно сухіе, отнюдь не влажные, какъ это дѣлалъ Бунзенъ.

Я <sup>3)</sup> нашелъ далѣе, что конечные продукты получались совершенно другіе, если давать возможность образующемуся при взрывѣ водяному пару при прохожденіи пламени взрыва конденсироваться на холодныхъ стѣнкахъ сосуда.

<sup>1)</sup> Bunsen, Lieb. Ann. 85, 137.

<sup>2)</sup> Horstmann, Lieb. Ann. 190, 228.

<sup>3)</sup> Dixon, Phil. Trans. 1884, Pt. 2, 665—667.

Рядъ опытовъ.	До взрыва.			Послѣ взрыва.				Температура.	Коэффициентъ $\alpha$ .	Давленіе въ мм.
	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
1.	14,2	52,5	47,5	45,3	7,2	26,3	21,3	14°	5,1	1000
	15,4	51,7	48,3	42,7	8,9	26,0	22,3	70°	4,1	„
	„	„	„	42,9	8,7	26,6	21,8	80°	4,0	„
	„	„	„	42,8	8,8	26,4	21,9	120°	4,0	„
2.	17,3	24,0	76,0	21,4	2,6	44,1	31,9	0°	5,9	1000
	„	„	„	20,5	3,4	44,7	31,3	70°	4,2	„
	„	„	„	20,4	3,5	44,7	31,3	80°	4,0	„
	„	„	„	20,4	3,6	44,4	31,6	100°	4,0	„
3.	15,9	24,5	75,5	21,2	3,3	47,0	28,5	125°	4,0	„
	25,9	24,5	75,5	18,0	6,5	30,2	45,3	80°	4,2	1000
	„	„	„	17,9	6,6	30,4	45,1	100°	4,0	„
	17,5	73,3	26,7	56,3	17,0	8,6	18,1	—10°	7,0	1000
4.	16,8	70,8	29,2	54,8	16,1	11,8	17,3	20°	5,0	„
	„	„	„	53,9	16,9	12,1	17,1	40°	4,5	„
	17,5	73,3	26,7	54,0	19,3	11,2	15,5	60°	3,9	„

Въ приведенной таблицѣ собраны результаты взрывовъ, происходившихъ въ смѣсяхъ различныхъ количествъ кислорода съ окисью углерода и водородомъ, причемъ послѣдній преобладалъ; коэффициентъ  $\alpha$  измѣняется, какъ это видно въ таблицѣ, съ измѣненіемъ температуры, но становится постояннымъ при болѣе высокихъ температурахъ.

Такъ какъ давленіе водяного пара 233 мм. при 70° и 355 мм. при 80°, то ясно, что въ первомъ рядѣ опытовъ образовавшагося пара (191 мм.) было недостаточно, чтобы насытить сосудъ при 70°, но ниже этой температуры водяной паръ могъ конденсироваться на стѣнкахъ сосуда и это обстоятельство могло вліять на точность коэффициента.

Во второмъ рядѣ опытовъ образовавшійся водяной паръ (268 мм.) не могъ конденсироваться при 80° или выше; небольшіе количества всетаки

могли конденсироваться при  $70^{\circ}$ . Въ третьемъ рядѣ опытовъ нѣкоторое количество пара могло конденсироваться при  $80^{\circ}$ , такъ какъ давленіе образовавшагося пара 358 мм. При другихъ опытахъ варіировало давленіе. Константа всегда возрастала вблизи того пункта, при которомъ была возможна конденсація, все равно, каково бы ни было давленіе.

Если температура стѣнокъ сосуда выше точки конденсаціи водяного пара, тогда возможно, какъ это и хотѣлъ сдѣлать Бунзенъ, доказать законъ дѣйствія массъ и можно было дѣйствительно показать, что конечные продукты взрыва зависятъ отъ состоянія равновѣсія, которое устанавливается между двумя противоположными химическими процессами, именно, съ одной стороны реакціей между окисью углерода и водянымъ паромъ, причѣмъ образуется углекислота и водородъ, и съ другой стороны реакціей между углекислотой и водородомъ, причѣмъ образуется окись углерода и водяной паръ. Каковы бы ни были первоначально взятые количества газовъ, количества образующихся конечныхъ продуктовъ удовлетворяютъ уравненію

$$\frac{\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \times \text{H}_2} = \text{Const.}$$

Это уравненіе, само собой, представляетъ то состояніе равновѣсія, которое достигается послѣ того какъ образовавшіеся при взрывѣ газы охладятся.

Можно еще высказать тотъ упрекъ, что, можетъ быть, не совсѣмъ правильно прилагать законъ дѣйствія массъ тогда, когда не могутъ удерживать реагирующія массы при постоянной температурѣ. Но такой упрекъ устраняется тѣмъ возраженіемъ, что только не слѣдуетъ измѣряемое и находящееся состояніе равновѣсія воображать именно тѣмъ, которое существуетъ при наивысшей температурѣ (взрыва), но слѣдуетъ относить къ тому состоянію системы, когда газы уже прекращаютъ взаимодействовать. Установленный мною фактъ, что водяной паръ можетъ конденсироваться на стѣнкахъ сосуда во время реакціи (и тѣмъ измѣнять равновѣсіе), доказываетъ собой, что газы дѣйствительно (и именно сравнительно долгое время) продолжаютъ реагировать еще во время охлажденія послѣ взрыва.

Съ такими поправками и оговорками весь рядъ моихъ опытовъ вполне согласуется съ закономъ дѣйствія массъ. Я обязанъ Бунзену тѣмъ, что справедливость этого важнаго, основнаго химическаго закона установлена этими опытами вполне твердо.

#### Опыты опредѣленія давленій при газовыхъ взрывахъ.

Какъ и въ случаѣ провѣрки надъ газами закона дѣйствія массъ, такъ и при опредѣленіи давленій и температуръ, развивающихся при взрывахъ газовъ въ закрытыхъ сосудахъ, опыты Бунзена <sup>1)</sup> сыграли руководящую роль. И здѣсь также его опыты привели къ ошибочному выводу, а именно,

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Chem. 161.



что во время взрыва мы имѣемъ дѣло съ горѣніемъ, совершающимся скачками.

Такъ, если поджечь гремучій газъ, получающійся при электролизѣ воды, или смѣсь окиси углерода съ половиннымъ по объему количествомъ кислорода, то, по Бунзену, сгораетъ только одна треть этой смѣси, причемъ температура всей смѣси подымается до  $3000^{\circ}$ . Затѣмъ дальнѣйшаго взаимодѣйствія не происходитъ до тѣхъ поръ, пока газовая смѣсь не охладится до  $2500^{\circ}$ ; тогда снова наступить горѣніе и такъ дѣло происходитъ скачками.

Въ этой своей работѣ Бунзень высказалъ чрезвычайно важное положеніе, будто скорость, съ которою распространяется пламя взрыва, совпадаетъ со скоростью распространенія области наивысшей температуры и полного горѣнія. Я не знаю, на чемъ основано такое утвержденіе Бунзена; я нашелъ, что оно приблизительно справедливо для самой волны детонацій (*onde explosive* Вертело), но совершенно не имѣетъ силы, по скольку дѣло идетъ о первоначальномъ періодѣ взрыва; это я и берусь доказать въ настоящей лекціи.

Другіе наблюдатели подтвердили въ общемъ выводы, добытые Бунзеномъ въ его работѣ относительно «эффективнаго давленія», развивающагося при газовыхъ взрывахъ. Но Малларъ и Ле Шателье<sup>1)</sup>, работавшіе при помощи чрезвычайно чувствительныхъ индикаторовъ давленій, нашли, что во всѣхъ быстро взрывающихся газовыхъ смѣсяхъ чрезвычайно большое давленіе развивается только въ теченіе очень короткаго промежутка времени. Это быстро падающее давленіе, по мнѣнію Маллара и Ле Шателье, вызывается волной сжатія, которая распространяется въ тотъ моментъ, когда горѣніе послѣдовательно переходитъ отъ слоя къ слою и можетъ въ самой волнѣ детонаціи достигать огромной величины. Такъ какъ этихъ излѣдователей интересовало измѣреніе величины средняго давленія, господствующаго во всей газовой массѣ при взрывѣ, то имъ и пришлось, въ концѣ-концовъ, отказаться отъ употребленія чрезмѣрно чувствительныхъ индикаторовъ давленія и они стали употреблять обыкновенный измѣритель давленій Бурдона. Зарегистрованные ими кривыя давленій давали имъ возможность устанавливать ходъ и степень охлажденія продуктовъ взрыва и такимъ образомъ вычислять также и максимальныя температуры давленія.

Добытые ими результаты можно суммировать въ такомъ видѣ: максимальная температура, достигаемая при взрывѣ влажнаго гремучаго кислорода и водорода, газа (получ. электролизомъ), равняется  $3350^{\circ}$ ; средняя теплоемкость водяного пара (между приведенной температурой и  $0^{\circ}$ ) равняется 16,6; диссоціація въ этихъ предѣлахъ очень незначительна, если только вообще она имѣетъ мѣсто. Съ другой стороны, средняя теплоемкость углекислоты при  $2000^{\circ}$  доходитъ до 13,6; а выше этой температуры начинается диссоціація. Двуатомные газы ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и др.) также обнаруживаютъ, хотя и въ гораздо меньшей степени, чѣмъ вода или углекислота, увеличеніе теплоемкости.

Въ 1885 году Вертело и Вьель, и одновременно съ ними Малларъ и Ле Шателье, обнаруживали свои изысканія относительно давленій, полу-

<sup>1)</sup> Ann. des mines [8], 4 [1883].

часныхъ при газовыхъ взрывахъ. Они опредѣляли давленіе, измѣряя максимальное ускореніе поршня опредѣленнаго вѣса, приводимаго въ движеніе взрывомъ въ направленіи, противоположномъ направленію тяготѣнія; при этомъ они вводили поправку на охлаждающее вліяніе стѣнокъ, если для взрыва служилъ сосудъ небольшихъ размѣровъ.

Изъ максимальныхъ давленій они вычисляли максимальныя температуры и приходили къ тѣмъ же результатамъ, что и Бунзенъ. Но въ то время, какъ Бунзенъ приписывалъ наблюдаемыя отклоненія въ давленіяхъ тому обстоятельству, что  $\frac{2}{3}$  взятой для взрыва газовой смѣси не были способны реагировать при достигаемой температурѣ, французскіе химики объясняли тѣ же самыя отклоненія большимъ увеличеніемъ теплоемкости газообразныхъ продуктовъ горѣнія.

Съ другой стороны Дугальдъ Клеркъ <sup>1)</sup> утверждалъ, что при газовомъ взрывѣ горѣніе не совершается моментально, но что часть продуктовъ горѣнія уже охлаждается въ то время, какъ не «сгорѣвшія» частицы еще реагируютъ. Поэтому то достигаемая въ дѣйствительности при взрывѣ максимальная температура и не совпадаетъ съ тереотической температурой, вычисляемой въ предположеніи, что горѣніе совершается моментально. Распространеніе пламени на весь сосудъ, т. е. моментъ воспламененія всей газовой массы, не совпадаетъ съ моментомъ максимальнаго давленія и максимальной температуры. Клеркъ взрывалъ въ закрытыхъ сосудахъ смѣси окиси углерода и воздуха или водорода и воздуха, опредѣлялъ давленіе индикаторомъ Ричардса и пришелъ къ заключенію, что ни диссоціація продуктовъ горѣнія, ни увеличеніе теплоемкости не могутъ считаться причинами того обстоятельства, что получаемое давленіе меньше требуемаго теоріей. Меньшую величину дѣйствительно наблюдаемаго давленія можно объяснить только постепеннымъ распространеніемъ горѣнія.

Относительно увеличенія теплоемкости углекислоты, мнѣ кажется, не можетъ быть сомнѣній. Реньо и Видеманнъ нашли, что теплоемкость при постоянномъ давленіи значительно возрастаетъ въ предѣлахъ температуръ отъ 100° до 200°. Я самъ въ сравнительно недавнее время <sup>2)</sup> опредѣлялъ вѣстѣ съ Риксономъ теплоемкость углекислоты при постоянномъ объемѣ, Мы нашли что она все увеличивается при измѣненіяхъ температуры отъ 100° къ 200°, 300° и 400°.

Эти опыты мы производили, заключая углекислоту подъ давленіемъ въ тонкостѣнную стальную бомбу. Бомба затѣмъ нагрѣвалась въ газовой печи; послѣдняя была снабжена опускной дверцей, которая могла быть легко отворена падающей бомбой.

Прогрѣтая до требуемой температуры бомба падала въ большой стеклянный стаканъ, дно котораго находилось глубоко ниже уровня воды калориметра. При своемъ паденіи въ калориметръ бомба разбивала стаканъ; хлынувшая вода быстро заливала горячую бомбу и не происходило ни разбрызгиванія, ни парообразованія. Опытъ повторялся съ пустой бомбой при полной тождественности всѣхъ прочихъ условій. Различіе въ темпе-

<sup>1)</sup> Proc. Inst. Civil Engineers, 85. 1886.

<sup>2)</sup> Brit. Assoc. Report, 1900, 697.



ратурахъ, до которыхъ прогрѣвалась вода калориметра, очевидно, находилось въ зависимости только отъ теплоемкости углекислоты.

Я старался далѣе сравнить теплоемкость углекислоты съ теплоемкостью воздуха и водорода, опредѣляя скорость звука въ нагрѣтыхъ стальныхъ трубкахъ, наполненныхъ этими газами. Я нашелъ при этомъ, что является возможнымъ измѣрять съ достаточною точностью скорость звука, распространяющагося въ газѣ, заключенномъ въ длинную трубку змѣвика. Такая труба въ моихъ опытахъ имѣла 15—20 м. длины и 32 мм. въ діаметрѣ. Сравнительные опыты, произведенные съ углекислотой и воздухомъ при 100°, 200° и 300°, показали, что теплоемкость углекислоты, сравнительно съ теплоемкостью воздуха, возрастаетъ. Я продѣлалъ такіе опыты при болѣе высокихъ температурахъ, при чемъ помѣщалъ стальной змѣвикъ, защищенный кладкой огнеупорнаго кирпича, въ коксвальную печь, нагрѣваемую газомъ.

Съ другой стороны, легкая разлагаемость углекислоты подъ вліяніемъ электрическаго разряда показываетъ, что при повышеніи температуры часть тепла можетъ превращаться въ работу нарушенія или ослабленія связи между атомами углерода и кислорода, составляющими частицы углекислоты.

Относительно факта диссоціаціи углекислоты (по крайней мѣрѣ нѣкоторой ея части) и водяного пара при температурѣ волны детонаціи я имѣлъ <sup>1)</sup> прямое доказательство въ негорѣвшихъ газахъ, получающихся послѣ охлажденія прореагировавшей массы.

Я полагаю, что при детонаціи газовъ, т. е. въ самой взрывной волнѣ, на величину развивающихся температуръ и давленій самымъ существеннымъ образомъ вліяетъ диссоціація и зависящее отъ нея увеличеніе теплоемкости. Въ теченіе первыхъ фазъ взрыва, равно какъ и въ случаяхъ смѣсей, не испытывающихъ детонаціи, величины давленій и температуръ обуславливаются постепенно развивающимся ходомъ процесса горѣнія.

Насколько мнѣ извѣстно, нигдѣ и никѣмъ не были получены такіа діаграммы давленій при взрывахъ, которыя могли бы подтвердить Бунзеновскую теорію послѣдовательныхъ частныхъ взрывовъ.

(Окончаніе слѣдуетъ).

---

<sup>1)</sup> Dixon and Smith, Manchester Memoirs [4] 2, 1888 r

<sup>2)</sup> Brit. Assoc. Report, 1880.



## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### О волнахъ взрыва.

Г. В. Диксона.

(Переводъ съ нѣмецкаго В. Яковлева.)

(Продолженіе).

Вліяніе водяного пара на процессы горѣнія.

Когда я повторялъ опыты Бунзена относительно распредѣленія кислорода при взрывахъ, то я натолкнулся на одно своеобразное явленіе<sup>2)</sup>, которое наблюдалось надъ смѣсями совершенно сухихъ кислорода и окиси углерода. Я нашелъ, что такая сухая смѣсь не взрываетъ отъ электрической искры, легко воспламеняющей влажную смѣсь тѣхъ же газовъ, а также, что пламя высушенной окиси углерода, легко горящее во влажномъ воздухѣ, тотчасъ потухаетъ при замѣнѣ окружающаго его влажнаго воздуха сухимъ. Я обращаю особенное вниманіе на эту работу и воспроизвожу здѣсь этотъ опытъ не столько ради его собственного значенія, сколько потому, что онъ послужилъ поводомъ къ нѣкоторымъ весьма широкимъ обобщеніямъ относительно природы химическаго взаимодействия въ газахъ.

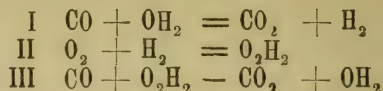
Если окись углерода можетъ быть окислена только при помощи водяного пара, если далѣе, какъ это было доказано блестящими работами Бэкера, углеродъ, сѣра и фосфоръ обнаруживаютъ поразительную дѣятельность въ атмосферѣ сухого кислорода, то невольно является мысль, что, быть можетъ, всякое окисленіе совершается только благодаря присутствію, благодаря помощи воды,—мысль, высказанная болѣе чѣмъ сто лѣтъ тому назадъ одной замѣчательной женщиной, имя которой Фульгэмъ (Mrs Fulhame)<sup>1)</sup>.

Я вполне согласенъ съ г-жей Фульгэмъ въ томъ, что при горѣніи окиси углерода въ воздухѣ вода отдаетъ свой кислородъ окиси углерода, а освобождающийся водородъ снова соединяется съ кислородомъ воздуха. Такимъ образомъ водородъ беретъ на себя роль переносчика, передавателя кислорода; но я еще не вполне убѣжденъ въ универсальномъ значеніи водяного пара при всѣхъ процессахъ окисленія, такъ какъ цѣпанъ можетъ горѣть при отсутствіи

<sup>1)</sup> Эта почти всѣми забытая изслѣдовательница написала книгу: Essay on combustion, with a view to a new art of dying and painting, wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous. By Mrs Fulhame. London 1794.

малѣйшихъ, какія только можно обнаружить, слѣдовъ воды. Если въ этотъ газъ ввести слѣды водяного пара, то этимъ только задерживается окисленіе. Далѣе, если производить искровой разрядъ въ смѣси кислорода и водорода или водорода и хлора, то взрывъ распространяется гораздо скорѣе въ сухой смѣси, нежели во влажной. Но есть много выдающихся химиковъ, держащихся совершенно другого взгляда.

Менделѣевъ (Основы Химіи) полагаетъ, что окись углерода окисляется прямо съ водянымъ паромъ, но принимаетъ, что освобождающійся водородъ соединяется съ частицей кислорода, образуя перекись водорода, которая въ свою очередь возстановляется окисью углерода:



Это мнѣніе русскаго химика основывается на его убѣжденіи, что газы соединяются другъ съ другомъ въ равныхъ объемахъ. Видимыя исключенія изъ этого закона природы могутъ быть объяснены тѣмъ, что въ дѣйствительности химическіе процессы протекаютъ болѣе сложнымъ путемъ, но начальная реакція происходитъ всегда между равными объемами газовъ. Законъ, въ силу котораго реакціи въ равныхъ объемахъ предшествуютъ всѣмъ другимъ реакціямъ, даетъ по мнѣнію Менделѣева, простѣйшее объясненіе необходимости присутствія водяного пара для того, чтобы произошло соединеніе окиси углерода съ кислородомъ; непосредственное окисленіе окиси углерода кислородомъ было бы реакціей въ неравныхъ объемахъ.

Я не могу здѣсь входить въ общую оцѣнку этого Менделѣевского закона; для непосредственно намѣченной мною цѣли будетъ достаточно указать на опытъ, продѣланный мною съ окисью углерода и закисью азота. Если смѣшать оба эти газа обыкновеннымъ образомъ надъ ртутной ванной, то ихъ легко можно взорвать электрической искрой. По Менделѣеву въ этомъ случаѣ и нѣтъ никакой причины, которая препятствовала бы взрыву, даже если газы взяты въ совершенно сухомъ состояніи, такъ какъ здѣсь удовлетворено условіе равенства объемовъ. Но въ дѣйствительности въ совершенно сухомъ состояніи эти газы не взрываются; слѣды же водяного пара тотчасъ дѣлаютъ смѣсь взрывчатой. Итакъ, оказывается, что вліяніе водяного пара на способность газовыхъ смѣсей взрываться не можетъ быть объяснено закономъ реакцірованія газовъ въ равныхъ объемахъ.

Покойный проф. Лотаръ Мейеръ <sup>1)</sup> былъ однимъ изъ первыхъ, повторившихъ опыты съ сухими газами; онъ высказалъ ту мысль, что для воспламененія окиси углерода и кислорода нужна болѣе высокая температура сравнительно съ температурой, при которой реагируютъ окись углерода и водяной паръ, чѣмъ и можно объяснить благоприятное дѣйствіе влажности на взрываемость этой смѣси газовъ.

Такимъ образомъ Лотаръ Мейеръ, становясь на мою точку зрѣнія относительно хода реакціи, объясняетъ ее тѣмъ обстоятельствомъ, что прямое окисленіе требуетъ гораздо болѣе высокой температуры, нежели не прямое. Онъ нашелъ, что очень сильная искра, пропускаемая черезъ смѣсь сухихъ окиси

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 19, 1099, 1886.

углерода и кислорода, вызывает соединеніе этихъ газовъ и что при пропу-сканіи сильнаго потока искръ соединеніе совершается въ короткое время. По мѣтнію Л. Мейера, реакція совершается вслѣдствіе высокой температуры, го-сподствующей на пути искры, въ мѣстахъ же удаленныхъ отъ области раз-ряда реакціи между газами не происходитъ. Если бы взглядъ Лотара Мейера былъ справедливъ, то можно было бы ожидать, что воспламенѣніе окиси угле-рода въ воздухѣ должно совершаться легче, если одинъ изъ газовъ прогрѣ-вать до высокой температуры.

Но какъ это нашель впервые Морицъ Траубе <sup>1)</sup>, высушенная сѣрной ки-слотой и зажженная затѣмъ въ комнатномъ воздухѣ струя окиси углерода тотчасъ погасаетъ, какъ только ее направлять въ сосудъ съ совершенно су-химъ воздухомъ. Пламя исчезаетъ обыкновенно на разстояніи 1—2 см. отъ отверстія сосуда. И тотъ же самый результатъ—погасаніе пламени—полу-чается и тогда, когда струю окиси углерода, передъ тѣмъ какъ ее поджечь, сильно прогрѣвають, проводя черезъ накалившую платиновую трубку.

Итакъ трудно понять, почему пламя горячей смѣси окиси углерода и ки-слорода, пламя, средняя температура котораго по меньшей мѣрѣ достигаетъ  $3000^{\circ}$ , должно потухать вслѣдствіе недостаточно высокой температуры въ случаѣ сухихъ газовъ.

Точно также остается непонятнымъ, какимъ образомъ и почему сильно прогрѣтая окись углерода, образующаяся при взрывѣ ціана (и кислорода), не можетъ горѣть въ передней части взрывной волны, если теплоты докрасна накалившей платиновой проволоки бываетъ достаточно, чтобы вызвать хими-ческое соединеніе, Бекетовъ <sup>2)</sup> подвергалъ сухую смѣсь окиси углерода и ки-слорода воспламенѣнію искрой и нашель, что постепенно образуется углеки-слота. Онъ вызывалъ также соединеніе сухихъ газовъ, прибавляя къ нимъ 10% ціана и взрывая такую смѣсь. Взглядъ Бекетова на функцію влажности таковъ: вслѣдствіе легкой диссоціруемости воды она распадается на водо-родъ (2 ат.) и одинъ атомъ кислорода; этотъ послѣдній, обладая свободнымъ средствомъ, и окисляетъ окись углерода. Водяной паръ, говоритъ Бекетовъ, начинаетъ диссоціровать уже при  $800^{\circ}$ , кислородъ же и при  $2000^{\circ}$  остается неизмѣнно въ видѣ двуатомныхъ частицъ «Водяныя частицы доставляютъ необходимый для горѣнія кислородъ въ видѣ атомовъ несравненно легче, не-жели самъ кислородъ, существующій въ видѣ частицъ  $O_2$ ».

Но эта теорія объясняетъ только одну стадію реакціи. Если окись угле-рода не въ состояніи расщеплять частицы кислорода, то остается неяснымъ, почему этотъ же самый процессъ совершается легче водородомъ.

Вѣдь теплота реакціи при возникновеніи углекислоты изъ окиси углерода и кислорода больше, нежели теплота реакціи образованіе воды изъ водорода и кислорода. Бекетовъ такимъ образомъ своими объясненіями приводитъ насъ къ еще большимъ трудностямъ и загадкамъ.

Взгляды, защищаемые Лотаромъ Мейеромъ и Бекетовымъ, будто сухая смѣсь газовъ противится взрыву вслѣдствіе стойкости кислородныхъ частицъ, побудили меня приступить къ изслѣдованію, какимъ образомъ будетъ дѣй-ствовать электрическая искра на сухую смѣсь окиси углерода и озонирован-наго воздуха.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 18, 1890, 1885 г.

<sup>2)</sup> Bull. Acad. St.-Petersbourg, № 5, 2, 175.



Если через смѣсь проходить искра, образующаяся между платиновыми проволоками, концы которых удалены другъ отъ друга на 7 мм., то взрыва не происходитъ; за то образуется довольно большое сіяніе голубого свѣта вокругъ искры; этотъ опытъ показалъ, что значительное количество озона вовсе не вызываетъ болѣе легкой взрываемости смѣси. Сопротивленіе взрыву въ этомъ случаѣ уже нельзя объяснять стойкостью кислородныхъ частицъ, такъ какъ озона было совершенно достаточно, чтобы обусловить сгораніе  $\frac{2}{3}$  взятой для опыта окиси углерода.

Такимъ же образомъ были изслѣдованы мною и моими учениками сухія смѣси окиси углерода и окиси хлора. Взрывъ окиси хлора, связанный съ выдѣленіемъ кислорода и при томъ *in statu nascendi*, вызывалъ сгораніе только части взятой въ дѣло окиси углерода.

При изслѣдованіи роли влажности въ процессахъ горѣнія окиси углерода мы всегда должны не упускать изъ вида того обстоятельства, что сухая окись углерода и кислородъ соединяются безъ образованія пламени при соприкосновеніи съ докрасна накаливаемой платиновой проволокой и что при взрывѣ смѣси ціана и кислорода появляющаяся при этомъ окись углерода сполна соединяется съ избыткомъ кислорода, образуя углекислоту.

Но эта второстепенная реакція совершается сравнительно тихо, медленно. Единственною гипотезой, достаточно удовлетворительно объясняющей эти факты, мнѣ кажется слѣдующая. При встрѣчахъ частицъ окиси углерода съ частицами кислорода въ сильно нагрѣтомъ состояніи не создаются коллизіи, наиболѣе благопріятствующія образованію соединенія, въ данномъ случаѣ, углекислоты, такъ какъ при этомъ температура продукта была бы выше температуры его диссоціаціи; съ другой стороны, водяной паръ, водяныя частицы не такъ легко диссоціируютъ, какъ углекислота. Если происходятъ сильныя и частыя столкновенія между частицами окиси углерода и водяными частицами, то вступаетъ химическое взаимодействіе и продуктъ его—углекислота—избѣгаетъ диссоціаціи, такъ какъ теплота образованія углекислоты изъ окиси углерода и водяного пара сравнительно мала (9200 кал).

Освобождающійся водородъ можетъ вступать въ соединеніе съ кислородомъ и давать воду, такъ какъ водяной паръ при этихъ условіяхъ устойчивъ, не диссоціируетъ. Короче говоря, взрывъ въ сухихъ газахъ не можетъ возникнуть, такъ какъ температура прямого окисленія была бы слишкомъ высока. Въ присутствіи же водяныхъ паровъ происходитъ взрывъ вслѣдствіе непрямого окисленія. Эту теорію *a fortiori* можно было бы приложить къ объясненію непоявленія взрыва смѣсей окиси углерода съ озонированнымъ воздухомъ или окисью хлора, ибо при окисленіи этими газами выдѣлялось бы еще больше теплоты, чѣмъ при чистомъ кислородѣ.

При взрывѣ ціана съ кислородомъ высокая температура, которая развивается въ передней части взрывной волны, мѣшаетъ прямому соединенію образующейся при этомъ окиси углерода съ кислородомъ. Позади этой волны смѣсь окиси углерода и кислорода успѣваетъ охладиться ниже температуры диссоціаціи углекислоты и реакція можетъ начаться. Я думаю, что вышеизложенное объясняетъ достаточнымъ образомъ тѣ факты, что пламя совершенно сгорающаго ціана обладаетъ меньшею свѣтیمостью и почему періодъ, въ теченіе котораго газы сохраняютъ свою свѣтимость, въ задней области волны

длится долѣе. Я могъ бы еще прибавить, что и Бунзенъ, и Девильтъ держались того взгляда, что полному сгоранію углекислоты препятствуетъ диссоціація углекислоты.

Уже было указано, что углекислота образуется при пропускании электрической искры черезъ сухіе газы CO и O<sub>2</sub>. Но искра же способна вызвать и диссоціацію сухой углекислоты. Можно допустить, что освобождаемая или выдѣляемая изъ углекислоты теплотою искры количества окиси углерода и кислорода частью снова соединяются по охлажденіи, причѣмъ остатокъ CO и O<sub>2</sub> есть та часть этихъ газовъ, которая быстро смѣшивается съ остальной массой инертнаго, не принимающаго участія въ реакціи газа и такимъ образомъ избѣгаетъ обратнаго соединенія въ углекислоту.

Когда же искра проходитъ смѣсь окись углерода — кислородъ, то находящіеся на пути искры газы вначалѣ слишкомъ нагрѣты, слишкомъ горячи, чтобы быть въ состояніи вступать въ соединеніе, но они пріобрѣтаютъ эту способность соединяться по мѣрѣ своего охлажденія.

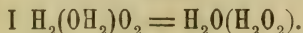
Въ смѣси этихъ трехъ газовъ CO—O<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> наступаетъ равновѣсіе, когда скорость соединенія равняется скорости диссоціаціи.

Легко идущее соединеніе между окисью углерода и кислородомъ безъ образованія (помощи) пламени на поверхности накаливаемой платиновой проволоки можетъ быть также объяснено подобной же гипотезой, если только мы примемъ, что платина, дѣйствуя какъ хорошій проводникъ тепла, отнимаетъ отъ смѣси газовъ избыточную, мѣшающую ихъ соединенію теплоту.

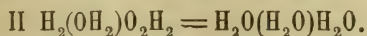
Взглядъ Армстронга <sup>1)</sup> состоитъ въ томъ, что химическое превращеніе и электролизъ представляютъ собою два эквивалентныя сопряженные (conjugirte äquivalente Begriffe) понятія, или что химическое взаимодействіе есть ничто иное, какъ обратный электролизъ.

По его мнѣнію, между двумя веществами собственно никогда не происходитъ простого взаимодействія.

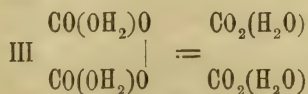
Окисленіе есть непрямой процессъ, происходящій въ нѣкоторой цѣпи, состоящей изъ окисляемаго вещества, воды и кислорода. Такъ напримѣръ горѣніе водорода въ струѣ кислорода можно представить слѣдующимъ символомъ:



Образовавшаяся перекись водорода или разрушается теплотой, или дѣйствуетъ далѣе на водородъ при помощи воды:



При объясненіи горѣнія окиси углерода Армстронгъ принимаетъ слѣдующій процессъ:



<sup>1)</sup> Armstrong, Journ. Chem. Soc. 83, 1988, 1903.



Но въ слѣдующей своей статьѣ онъ высказываетъ предположеніе, что вода непосредственно дѣйствуетъ на окись углерода, образуя муравьиную кислоту:



Муравьиная кислота въ свою очередь прямо или не прямо даетъ углекислоту и водородъ. Очевидно, что Армстронгъ въ уравненіи IV признаетъ возможность непосредственнаго дѣйствія окиси углерода на водяной паръ.

Послѣ этого я не вижу причины, почему онъ не допускаетъ, что подобнымъ же образомъ могутъ дѣйствовать другъ на друга влажный паръ и окись углерода, образуя углекислоту и водородъ, что и служило бы простѣйшимъ истолкованіемъ фактовъ.

Что касается соединенія водорода съ кислородомъ, то я не могъ доказать, что водяной паръ имѣетъ какое-либо вліяніе на ходъ реакціи, какъ скоро произошелъ взрывъ подъ вліяніемъ искры. Но Бреретону Бэкеру удалось доказать, что очень тщательно очищенные и высушенные газы (водородъ и кислородъ) не взрывали при соприкосновеніи съ накаленной до красна проволокой, хотя и наблюдалось при этомъ медленное соединеніе этихъ газовъ. Вола однако не является сама по себѣ необходимымъ посредникомъ (intermedium), напротивъ, какъ выражается Армстронгъ, необходимо присутствіе «не чистой», т. е. хорошо проводящей электрическій токъ воды. Такимъ образомъ въ его уравненіяхъ слѣдовало бы еще ввести нѣкоторый новый символъ, между тѣмъ какъ онъ употребляетъ обычную формулу, обозначающую химически чистую частицу воды. Значеніе этого факта увеличивается, если мы пожелаемъ сдѣлать попытку примѣнить уравненіе Армстронга къ реакціямъ, происходящимъ въ взрывной волнѣ.

Но если допустить, что для горѣнія водорода необходимо присутствіе «не чистой» воды, то нельзя устоять передъ искушеніемъ и не задать вопроса, почему бы не приписать такое дѣйствіе «нечистотѣ» газа? Находимый въ продажѣ «чистый» водородъ содержитъ всегда небольшія количества углеводородовъ, а углеводороды, какъ это показалъ Бонъ, подвергаются окисленію легче, нежели водородъ.

Бэкеръ, далѣе, съ достовѣрностью доказалъ, что чистый водородъ загорается при болѣе высокой температурѣ, нежели это обыкновенно предполагаютъ; но онъ не далъ никакого доказательства, чтобы вода, чистая или нечистая, была необходима для того, чтобы можно было вызвать взрывъ гремучаго кислородо-водороднаго газа.

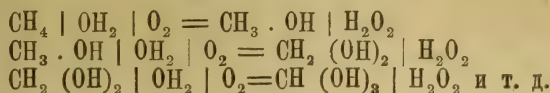
Бонъ показалъ недавно значительнымъ рядомъ опытовъ, что при медленномъ окисленіи метана и другихъ углеводородовъ кислородомъ, при температурѣ немного ниже краснаго каленія, всегда образуются вода и формальдегидъ:



Образовавшійся такимъ образомъ муравьиный альдегидъ можетъ опять разлагаться на окись углерода и водородъ или окисляться въ окись углерода и водяной паръ. По Бону кислородъ распределяется между водородомъ и углеводороднымъ остаткомъ; ни въ какой стадіи медленнаго окис-

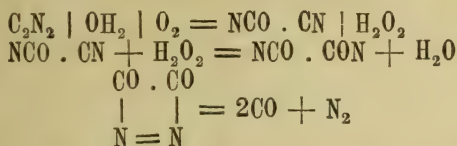


ленія не удалось доказать образованія свободнаго водорода или свободнаго углерода; Армстронгъ полагаетъ, что опыты Бона только вполнѣ подтверждаютъ его взгляды, и что окисленіе углеводородовъ можно разсматривать какъ рядъ гидроксילированія, при которомъ кислородъ электролитически переносится проводящей токъ водой:



Но Армстронгъ не ограничиваетъ приложимость своей теоріи только къ системамъ, возникающимъ при умѣренной температурѣ. Онъ стремится также ея объяснить и химію взрывной волны при очень высокихъ температурахъ.

Для взрыва ціана, напр., съ равнымъ объемомъ кислорода, Армстронгъ даетъ слѣдующіе символы:



Прежде однако чѣмъ подвергнуть эти взгляды критикѣ, я позволю себѣ сказать нѣсколько словъ о природѣ взрывной волны и о скоростяхъ ея распространенія въ различныхъ газовыхъ смѣсяхъ.

### Скорость распространенія взрыва въ газахъ.

Моя первая попытка измѣрить скорость, съ которой распространяется въ газахъ взрывъ, была вызвана желаніемъ подвергнуть критическому испытанію теорію горѣнія окиси углерода, — теорію, которая казалась мнѣ наиболѣе пріемлемой. Я думалъ и продолжаю до сихъ поръ, что, если горѣніе совершается благодаря взаимодействию частицъ окиси углерода и воды, или если для распространенія горѣнія необходимо, чтобы окись углерода, пары воды или хотя бы и кислородъ приходили въ соприкосновеніе, то всегда мы имѣемъ право сдѣлать изъ закона дѣйствующихъ массъ слѣдующій выводъ и приложить его къ этой реакціи: разъ водяныхъ паровъ въ реагирующей смѣси находится достаточно для начала реакціи, то всякое дальнѣйшее увеличеніе массы водяныхъ паровъ будетъ увеличивать скорость распространенія реакціи (взрыва).

Мнѣ удалось подтвердить это положеніе опытомъ, но я нашелъ при этомъ, что ожидавшееся увеличеніе скорости взрыва влажныхъ окиси углерода и кислорода было чересчуръ велико, вліяніе влажности было мною, такъ сказать, переоцѣнено. Скорость распространенія взрыва растетъ вѣстѣ съ увеличеніемъ влажности только до тѣхъ поръ, пока водяные пары не составятъ 5°/о всей газовой массы.

Въ это же самое время Бертелло и Ле-Шателье, работая независимо другъ отъ друга, изслѣдовали скорости распространенія взрыва въ газо-

выхъ смѣсяхъ. Бертелло сдѣлалъ замѣчательное открытіе, что скорость взрыва въ началѣ быстро растетъ до тѣхъ поръ, пока не достигнетъ нѣкотораго максимума, а затѣмъ остается постоянной, какова бы ни была длина газового столба, по которому распространяется взрывъ. Скорость распространенія взрыва, такимъ образомъ, оказалась новой физико-химической константой, имѣющей большое теоретическое и практическое значеніе. Пламя взрыва, распространяющееся въ газовой смѣси съ этою постоянною максимальной скоростью, и было названо Бертелло взрывною *conde explosive*.

Бертелло тотчасъ предложилъ замѣчательную теорію для объясненія распространенія взрывной волны. Онъ предположилъ, что волна двигается со среднею скоростью, которою обладаютъ образующіяся во время взрыва нагрѣтыя частицы, прежде чѣмъ онѣ имѣютъ возможность потерять приобрѣтенную при химической реакціи теплоту. Эта теорія предполагаетъ, что взрывъ распространяется послѣдовательными столкновеніями частицъ подобно тому, какъ распространяется звуковая волна движеніями частицъ воздуха. Если это такъ, то эта теорія дѣлаетъ излишними всѣ другія теоріи, которыя основываются на предшествующемъ химическому процессу образованіи комплексовъ изъ трехъ или большаго числа частицъ.

Хотя я и не освоился съ методомъ Бертелло измѣрять теоретическую скорость взрывной волны, но я всетаки убѣжденъ, что онъ разрѣшилъ задачу въ главныхъ и общихъ чертахъ совершенно правильно. Я измѣнилъ его формулы, принявъ въ расчетъ тотъ фактъ, что волна передвигается не только «сгорѣвшими», прореагировавшими частицами, но также и частицами, невошедшими въ реакцію, съ которыми первыя обмѣниваются скоростями, и что вслѣдствіе этихъ столкновеній половина нереагировавшихъ частицъ бываетъ уже прогрѣта, прежде даже чѣмъ онѣ войдутъ въ реакцію.

Затѣмъ я вычислялъ, съ какою скоростью должна была бы распространяться звуковая волна въ подобнымъ образомъ нагрѣтой газовой смѣси, и нашелъ очень близкое согласованіе между вычисленными такъ скоростями и скоростями, измѣренными хронографомъ при распространеніи взрыва по длиннымъ трубамъ.

Особымъ рядомъ опытовъ я изслѣдовалъ «погашающее» дѣйствіе примѣси инертнаго газа на скорость распространенія волны взрыва и нашелъ, что оно находится въ прямой зависимости отъ объема и плотности прибавляемаго инертнаго газа.

Электролитическій газъ съ избыткомъ I кислорода и II азота.

I	Смѣсь . . .	$H_2+O$	$H_2+O+O$	$H_2+O+3O$	$H_2+O+5O$	$H_2+O+7O$
	Скорость . . .	2821	2328	1927	1707	1281
II	Смѣсь . . .	$H_2+O$	$H_2+O+N$	$H+O+3N$	$H_2+O+5N$	$H_2+O+7N$
	Скорость . . .	2821	2426	2055	1822	—

Можно сдѣлать и обратный выводъ: если прибавляемый газъ вызываетъ измѣненіе скорости распространенія взрыва на величину прямо пропорціональную своему объему и своей плотности, то такой газъ должно считать инертнымъ, поскольку дѣло касается распространенія первичнаго



взрыва въ передней части волны. Если такой газъ въ послѣдствіи находятъ химически неизмѣнившимся, то это измѣненіе слѣдуетъ приписать вторичной реакціи, происходящей въ задней области волны взрыва. Это положеніе можно иллюстрировать числами, найденными при опредѣленіи скоростей распространенія взрыва въ смѣсяхъ ціана съ чистымъ кислородомъ и съ кислородомъ, разбавленнымъ другимъ газомъ:

Смѣсь . . . . .	$C_2N_2 + O_2$	$C_2N_2 + 2O$	$C_2N_2 + 3O_2$
Скорость . . . . .	2728	2321	2110
Смѣсь . . . . .	—	$C_2N_2 + O_2 + N_2$	$C_2N_2 + O_2 + 2N_2$
Скорость . . . . .	—	2398	2165

Ціанъ, смѣшанный съ равнымъ объемомъ кислорода, сгораетъ, превращаясь въ окись углерода и азотъ. Скорость распространенія пламени въ этомъ случаѣ гораздо больше, нежели тогда, когда берутъ двойной объемъ кислорода и когда конечными продуктами являются углекислота и азотъ. Этотъ фактъ самъ по себѣ является аргументомъ въ пользу того взгляда, что углеродъ въ передней части волны сгораетъ прямо въ окись углерода. Но еще болѣе убѣдительныя доказательства въ пользу этого взгляда получаются при сравненіи скоростей взрыва такихъ газовыхъ смѣсей, которыя 1) содержатъ достаточно кислорода, чтобы весь углеродъ сжегъ въ углекислоту и 2) въ которыхъ излишній (противъ того, который нуженъ для сжиганія углерода въ окись углерода) кислородъ замѣненъ соотвѣтственнымъ количествомъ азота.

Кислородъ, примѣшанный къ гремучему электролитическому газу, мѣшаетъ взрыву болѣе, чѣмъ азотъ. Точно также задерживающимъ образомъ дѣйствуетъ и кислородъ, примѣшанный къ смѣси равныхъ объемовъ ціана и кислорода и при томъ кислородъ задерживаетъ взрывъ болѣе энергично, нежели равный ему объемъ азота.

Отсюда мы дѣлаемъ заключеніе, что кислородъ, введенный въ смѣсь въ избыткѣ сравнительно съ формулой  $C_2N_2 + O_2$ , остается такимъ же инертнымъ (поскольку дѣло идетъ о распространеніи волны взрыва), какъ и избытокъ кислорода, добавленный къ смѣси формулы  $2H_2 + O_2$ . Тѣ же самыя явленія наблюдаются и при взрывахъ болотнаго газа, этилена и ацетилена.

Замѣна азотомъ той части кислорода, которая необходима для того, чтобы перевести весь заключающійся въ смѣси углеродъ со степени окисленія CO на степень окисленія  $CO_2$ , увеличиваетъ скорость распространенія взрыва. Эти факты согласуются только съ тѣмъ взглядомъ, по которому углеродъ прямо сгораетъ въ окись углерода, а образованіе углекислоты является вторичнымъ процессомъ.

Я отказываюсь пытаться здѣсь обсуждать всѣ возможные возраженія противъ примѣненія мною формулы скорости звука къ вычисленію скорости распространенія взрывной волны. Я не думаю, чтобы эта формула была совершенно точна, тѣмъ болѣе, что она предполагаетъ извѣстными теплоемкости газовъ при очень высокихъ температурахъ и предполагаетъ кромѣ того, что реакція совершается до конца въ моментъ прохожденія волны. Возможно, что въ этой формулѣ ошибки взаимно другъ-друга уравниваютъ; во всякомъ случаѣ эта формула предсказала результаты, совпавшіе достаточно близко съ



найденнымъ въ послѣдствіи въ дѣйствительности. Что все это такъ, можно видѣть изъ сравненія различныхъ скоростей (выраженныхъ въ метрахъ въ секунду), вычисленныхъ и наблюденныхъ, и которыя сведены въ нижеслѣдующую таблицу:

Смѣсь.	Вычислено.	Найдено.
$8\text{H}_2 + \text{O}_2$	3554	3535
$\text{H}_2 + 3\text{O}_2$	1740	1712
$2\text{H}_2 + \text{Cl}_2$	1832	1849
$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2$	2725	2728
$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O} + 2\text{N}_2$	2166	2163
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$	1727	1734

При вычисленіи приведенныхъ выше величинъ скоростей для водородо-кислородныхъ смѣсей принималось во вниманіе распаденіе частицъ кислорода на атомы. Если бы реакція происходила въ слѣдствіе простого столкновенія частицъ, то мы вынуждены были бы допустить, что при взрывѣ гремучаго газа освобождается одинъ атомъ кислорода:



Въ этомъ случаѣ движеніе волны передавалось бы частью сгорѣвшимъ газомъ (водой), частью полусгорѣвшимъ (водянымъ паромъ, водородомъ и атомами кислорода). Средняя плотность такой газовой смѣси доходила бы до 7 (считая по водороду). Тогда было совершенно непонятно, какимъ образомъ можно было бы удачно вычислять скорость распространенія взрыва въ смѣси столь различныхъ газовъ, если бы способъ распространенія волны во всѣхъ случаяхъ не былъ бы одинаковъ. Еще болѣе непонятно было бы успѣшное вычисленіе скоростей, если бы принять за истину предположеніе Армстронга, что въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ образуется цѣлый рядъ одинаковыхъ промежуточныхъ комплексовъ (Compatible Compounds Армстронга), испытывающихъ далѣе распаденіе. Далѣе то обстоятельство, что тяжелые инертные газы замедляютъ движеніе взрывной волны совершенно такъ же, какъ они это дѣлаютъ съ звуковой волной, кажется мнѣ солиднымъ доказательствомъ въ пользу того допущенія, что волна взрыва распространяется совершенно такъ, какъ волна звуковая.

Формула звуковой волны является не приложимой въ томъ случаѣ, когда химическое превращеніе совершается не прямымъ путемъ, какъ, напримѣръ, при взрывѣ влажной окиси углерода въ кислородѣ. Въ другихъ случаяхъ, въ которыхъ формула звуковой волны приложима, напр. въ случаѣ смѣси водорода и кислорода, водорода и хлора, ціана и кислорода и т. д., достаточно бываетъ прибавки 2% водяного пара, чтобы скорость распространенія взрыва оказалась значительно уменьшенной.

#### Фотографическій анализъ пламени взрывовъ.

Исслѣдованія Ле-Шателье относительно начальной фазы взрыва появились вскорѣ послѣ того, какъ Бертелло открылъ волну детонаціи. Методъ изслѣдованія, который Ле-Шателье нашелъ наиболѣе подходящимъ, чтобы

фиксировать распространение пламени, состоялъ въ фотографированіи явленія взрыва; движеніе пламени вдоль прозрачной трубы запечатлѣвалось на чувствительной бумагѣ, приведенной въ горизонтальное движеніе. Послѣ того, какъ Ле-Шателье не удалось получить какое-либо фотографическое изображеніе пламени взрыва смѣси окиси углерода-кислородъ, онъ началъ примѣнять въ своихъ опытахъ смѣси сѣроуглерода съ кислородомъ или окисью азота: пламя той и другой смѣси, какъ извѣстно, очень активнично. Если поджигать газы съ открытаго конца длинной трубки, то пламя, начиная съ нѣкотораго разстоянія отъ этого конца, распространяется далѣе вдоль трубки съ нѣкоторою равномерною скоростью, которую Малларъ и Ле-Шателье и считаютъ истинною скоростью распространенія взрыва. Въ случаѣ смѣси окиси азота и паровъ сѣроуглерода можно замѣтить, что упомянутое выше равномерное движеніе замѣняется рядомъ колебаній пламени, которыя иногда обнаруживаютъ все возрастающую амплитуду, исчеза затѣмъ мало по малу, иногда же эти колебанія превращаются въ волну детонаціи.

Въ случаѣ смѣси сѣроуглеродныхъ паровъ съ кислородомъ этотъ предварительный періодъ равномернаго движенія гораздо короче и тотчасъ смѣняется волной детонаціи. Оба эти явленія можно считать прототипами. Явленія, описанныя для смѣсей сѣроуглерода съ кислородомъ, типичны для всѣхъ кислородъ содержащихъ смѣсей; явленія смѣси сѣроуглеродъ—окиси азота типичны вообще для смѣсей, содержащихъ воздухъ.

Эттингенъ и Гернетъ <sup>1)</sup> предприняли изслѣдованія съ цѣлью доказать справедливость Вунзеновскаго принципа частныхъ послѣдовательныхъ взрывовъ. Благодаря весьма остроумному приспособленію имъ удалось пропускать искру черезъ эвдіометръ какъ разъ въ тотъ моментъ, когда изображеніе трубки (гдѣ происходитъ взрывъ) при помощи вращающагося зеркала отбрасывалось въ камеру, такъ что свѣтъ пламени и его движеніе воспринимались фотографической пластинкой. Но несмотря на то, что пламя гремучаго газа казалось довольно яркимъ, его спектръ показывалъ только линіи натрія и кальція, и даже самыя чувствительныя пластинки не обнаруживали «ни малѣйшаго слѣда процесса взрыва». Испытавъ такую неудачу, они стали вводить въ трубку мелко измелъченные соли и нашли, что наиболѣе рѣзкія изображенія помогаетъ получать хлористая мѣдь.

Снимки обнаруживаютъ прохожденіе волнъ, отраженіе ихъ отъ передняго и задняго концовъ трубки и постепенное уменьшеніе ихъ интенсивности и скорости. По мнѣнію Эттингена эти видимыя волны не представляютъ собою изображеніе процесса взрыва, а просто волны сжатія, воспроизводимыя продуктами горѣнія, послѣ того какъ взрывъ произошелъ.

Мелкія частицы мѣдной соли, взвѣшенные въ горячихъ парахъ, испускаютъ свѣтъ, получая теплоту отъ болѣе горячей, но невидимой части паровъ. Самъ же взрывъ, говоритъ онъ, вполне невидимъ. Картина, полученная Эттингеномъ, была слѣдующая. Она была получена при взрывѣ гремучаго газа, заключеннаго въ эвдіометръ 400 мм. высоты, на половинѣ этой высоты были впаяны проволоки, дававшія искру. Изображеніе искры вслѣдствіе отраженія обоими концами эвдіометра вытянуто въ

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 33, 586 (1888 г.).



вертикальную линію. Сначала на пластинкѣ ничего не появляется кромѣ тонкой, волнообразной линіи, которую Эттингенъ приписываетъ свѣченію частицъ металлической соли. По прошествіи  $\frac{1}{1000}$  секунды начинаетъ свѣтиться все содержимое трубки, затѣмъ наблюдается появленіе волны, исходящей изъ верхняго конца трубки, пробѣгающей всю газовую массу до нижняго конца, гдѣ она отражается, и такъ происходитъ около четырехъ колебаній, пока волна не погаснетъ.

Фотографія очень хорошо воспроизводитъ прохожденіе волнъ сжатія черезъ накаленные газы; но все таки въ этомъ фотографическомъ снимкѣ я не вижу никакихъ доказательствъ въ пользу выводовъ Эттингена, а именно, будто дѣйствительная волна детонаціи исходитъ отъ искры и волны ея сжатія нѣсколько разъ пробѣгаютъ по трубкѣ, прежде чѣмъ теплота волны сдѣлаетъ видимыми частицы находящейся въ трубкѣ соли.

Слѣдующая фотографія воспроизводитъ тотъ случай, когда газы поджигались искрой въ точкѣ, отстоявшей ровно на  $\frac{1}{4}$  длины занятой газомъ трубки отъ одного изъ ея концовъ. Въ этомъ случаѣ наблюдается уклоненіе волнообразныхъ линій, соединяющихъ искру со свѣтящеюся частью. Но этого почти достаточно, чтобы оправдать тотъ выводъ, что видимая волна есть ничто иное, какъ остатокъ волны детонаціи, которая, начинаясь отъ искры, распространялась вверхъ, затѣмъ внизъ, а потомъ опять отразилась вверхъ. Я могъ бы привести прямое доказательство, что истолкованіе этой фотографіи, предложенное Эттингеномъ, ошибочно. Пламя начинаетъ свое движеніе на самомъ дѣлѣ медленно, но его скорость замѣчательно сильно измѣняется послѣ того, какъ оно испытаетъ отраженіе отъ одного изъ концовъ трубки.

Совершенно справедливо наблюденіе, что пламя гремучаго газа обладаетъ вначалѣ очень малою свѣтлостью, но это продолжается только въ тотъ періодъ, когда пламя двигается медленно.

Кромѣ этихъ первичныхъ волнъ существуютъ еще другія, на которыя Эттингенъ и Гернетъ обратили особенное вниманіе; это — «вторичныя волны», пробѣгающія почти параллельно первымъ. Только что упоминавшаяся фотографія показываетъ очень ясно близко другъ отъ друга пробѣгающія волны, которыя всѣ распространяются параллельно главной волнѣ. Другіе снимки показываютъ, примѣрно, таксе же явленіе слабѣйшихъ волнъ, пробѣгающихъ параллельно другъ другу и иногда сталкивающихся съ первичными волнами. Эттингенъ и Гернетъ утверждаютъ, что для появленія этихъ возникающихъ въ короткое время волнъ нельзя подыскать никакой другой причины, кромѣ послѣдовательныхъ взрывовъ, происходящихъ у электродовъ, именно тѣхъ самыхъ взрывовъ, которые представлялъ себѣ Вунзентъ. Доказательство этого положенія кажется мнѣ совершенно несостоятельнымъ. Полученныя мною фотографіи показываютъ, насколько сложно явленіе отраженія волнъ, когда газъ подвергается взрыву въ короткой трубкѣ, и какъ легко возникаютъ «приблизительно параллельныя волны» при простомъ поджиганіи газовъ. На многихъ фотографіяхъ, полученныхъ мною и моими сотрудниками, мы не могли найти ни малѣйшаго указанія на то, чтобы въ области искры возникало второе пламя.

Въ 1895 г. я <sup>1)</sup> приступилъ къ фотографическому анализу пламени,

<sup>1)</sup> Dixon, Phil. Trans. A, 200, 315.



получающагося при взрывѣ смѣси ціана съ кислородомъ, и нашелъ при этомъ, что пламя можетъ быть очень хорошо сфотографировано на пленкѣ Истмана безъ всякой помощи металлическихъ солей и что тонкую пленку можно совершенно безъ вреда для фотографированія очень быстро накатывать на колесо или быстро движущійся валикъ.

Камера съ навернутой на валикъ пленкой устанавливалась такъ, чтобы изображеніе отбрасывалось на пленку въ то время, какъ она быстро развертывалась въ вертикальномъ направленіи внизъ; трубка, въ которой производился взрывъ, укрѣплялась горизонтально; поэтому фотографическое изображеніе являлось въ видѣ наклонно идущей линіи, получавшейся какъ результатъ сложенія двухъ движеній: горизонтальнаго движенія пламени и вертикальнаго движенія пленки.

Если взрывную трубку помѣстить на такомъ удаленіи отъ камеры, чтобы длина изображенія составляла  $\frac{1}{30}$  длины трубки, то скорости движенія пламени взрыва, равной 3000 м. въ 1 сек., соответствуетъ горизонтальная скорость изображенія, равная 100 м. въ 1 сек. Если колесо на которомъ намотана пленка, дѣлаетъ 25 оборотовъ въ 1 сек., то вертикальная скорость какой либо точки на пленкѣ равняется 25 м. въ 1 сек., когда окружность колеса, какъ это было въ моихъ опытахъ, равняется 1 метру.

Линія, которую описывало изображеніе на фотографической пленкѣ, шла подъ угломъ къ горизонту; тангенсъ этого угла равнялся приблизительно  $\frac{1}{4}$ , значитъ уголъ былъ почти  $14^\circ$ ; если колесо двигалось съ удвоенною скоростью (50 м. въ 1 сек.), то уголъ становился равнымъ приблизительно  $27^\circ$ ; въ большинствѣ опытовъ употреблялась скорость вращенія, лежавшая между этими двумя предѣлами, хотя колесу можно было сообщать и гораздо большую скорость 80—100 м. въ 1 сек.

Истинная скорость вращенія колеса устанавливалась спеціальными опытами съ призмиженіемъ соответствующихъ приборовъ и эти опредѣленія показали, что отдѣльныя вращенія совершались съ достаточно равномерною скоростью, такъ что и скорость развертыванія пленки можно было считать вполне равномерною, въ особенности принимая во вниманіе малую величину участка пленки, на которомъ происходило фиксированіе изображенія.

На различныхъ мѣстахъ взрывной трубки наклеивались узкія полоски черной бумаги. Эти полоски на фотографіи изображались черными вертикальными полосами и очень были полезны для измѣренія угла, образуемаго волнами детонаціи и волнами отраженія.

Первое, что съ перваго взгляда на фотографіи кидалось въ глаза, это—та острота, ясность, съ которой наступаетъ свѣченіе, второе,—равномерность или однородность волны детонаціи. Нѣтъ вовсе никакихъ указаній на то, чтобы накаливаніе газовъ совершалось не сразу, а скачками. Напротивъ, температура (обуславливающая свѣтимость), какъ кажется, совершенно внезапно достигаетъ своего максимума. Эти явленія вполне согласуются съ высказанными Бертелло и мною взглядами на природу волны детонаціи, которая, по нашему мнѣнію, распространяется столкновеніями молекулъ; частицы же двигаются со скоростью, соответствующей всей выдѣлившейся при реакціи теплотѣ. вмѣстѣ съ тѣмъ эта острота, съ которой возникаетъ свѣченіе въ самомъ началѣ процесса, не вполне согласуется съ теоріей

Аристронга. Если бы окисленіе ціана происходило скачками, то на изображеніи слѣдовало бы ожидать отпечатка постепенно нараставащаго свѣтового эффекта. Ничего подобнаго нельзя увидѣть на моихъ фотографіяхъ.

Газъ, содержащій пыль или частички стекла, сжигаемый волной детонаціи, сохраняется нѣкоторое время послѣ прохожденія волны своею свѣтлостью. Какъ можно впередъ предвидѣть, ціанъ, окисляющійся до углекислоты (избытокъ кислорода), сохраняетъ послѣ прохожденія волны болѣе длинный свѣтовой слѣдъ, нежели ціанъ съ равнымъ объемомъ кислорода, сгорающій только до окиси углерода; наиболѣе длинные слѣды оставляли смѣси состава  $C_2N_2 + 2O_2$  и  $CS_2 + 3O_2$ . Многія фотографіи (см. таблицы въ концѣ статьи) передаютъ очень ясно движенія въ массѣ газа, какъ они возбуждаются волной взрыва, постепенное успокоеніе прореагировавшей массы, отраженіе волны и пр. Рис. 1 (снятый съ очень длинной трубки) показываетъ движеніе газа, не нарушаемое никакой отраженной волной. Эти движенія подобны тѣмъ, вихрямъ пыли которыя возбуждаетъ въ воздухѣ двигающіеся предметы.

Слѣдующія фотографіи показываютъ отраженіе волны взрыва отъ западнаго конца трубки. Сама волна, полученная взрывомъ 1 об. ціана и 2 об. кислорода, проходила справа на лѣво (на фотографіяхъ сверху внизъ). На рис. 2, волна ударяется о конецъ трубки (употреблялся металлическій затворъ) и отраженная волна отбрасывается назадъ. Рис. 3 показываетъ отраженную волну между пунктами, отстоявшими отъ конца трубки на 35 см. и 70 см.

### Скорость звука въ пламени взорванныхъ газовъ.

Скорости этихъ отраженныхъ волнъ, легко могущія быть измѣренными, даютъ опорный пунктъ для опредѣленія температуры газовъ, въ которыхъ эта волна образуется, въ предположеніи, что онѣ распространяются подобно звуковымъ волнамъ. Такъ скорость отраженныхъ волнъ во взорванной смѣси равныхъ объемовъ ціана и кислорода равняется 1230 м. въ секунду. Полагая, что теплоемкость не измѣняется при подъемѣ температуры, эту температуру газа, при которой была измѣрена скорость волны отраженія, можно вычислить по формулѣ:

$$T = \left\{ \left( \frac{v \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}}{333} \right)^2 - 1 \right\} 273 = 3330^\circ$$

Въ этой формулѣ  $v$  обозначаетъ скорость звука;  $d_1$  и  $d_2$  плотности газа и воздуха при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры.

Изъ скорости отраженной волны въ смѣси ціана и 2 об. кислорода вычисляется температура равная  $4200^\circ$ .

Интересъ, связанный съ опредѣленіемъ температуръ, развивающихся при газовыхъ взрывахъ, побудилъ меня попытаться измѣрить скорость настоящей звуковой волны, вызываемой въ газахъ волной детонаціи.



При моихъ первыхъ опытахъ я употреблялъ для производства взрывовъ стеклянную трубку, которая укрѣплялась въ стальномъ гвѣздѣ. Это стальное гвѣздо было снабжено краномъ съ широкимъ отверстіемъ и маленькимъ боковымъ краномъ; аппаратъ этотъ соединился при помощи трубки со стальной бомбой, въ которой помѣщался небольшой запаль гремучей ртути. Бомба и соединительная трубка наполнялись воздухомъ, а стеклянная трубка смѣсью ціана съ 2 об. кислорода. Длина трубки выбиралась такая, чтобы звуковая волна, образуемая въ бомбѣ при взрывѣ зашла гремучей ртути, могла, проходя черезъ воздухъ и газовую смѣсь, встрѣчать двигающуюся въ противоположномъ направленіи волну детонаціи прежде, чѣмъ эта послѣдняя достигнетъ конца стеклянной трубки. Рис. 4 изображаетъ моментъ встрѣчи звуковой и взрывной волны.

Затѣмъ опытъ видоизмѣнялся такимъ образомъ, что между воздухомъ и взрывчатой газовой смѣсью помѣщалась тоненькая желѣзная пластинка. Толчекъ, получавшійся отъ взрыва гремучей ртути, передавался черезъ воздухъ этой эластической пластинкѣ; такимъ образомъ и въ гремучей смѣси получалась звуковая волна, хотя и меньшаго, чѣмъ безъ пластинки, напряженія.

Эта волна оказывала мало дѣйствія на движенія газа въ детонаціонной волнѣ, но всетаки ея прохожденіе черезъ свѣтящуюся часть газовъ можно было ясно видѣть. Газы поджигались описаннымъ раньше образомъ; длины трубокъ были такъ выбраны, чтобы первая звуковая волна встрѣчала детонаціонную волну на разстояніи приблизительно 1 метра, считая отъ пластинки. Нѣкоторыя изъ этихъ звуковыхъ волнъ (получавшихся какъ эхо взрыва въ бомбѣ) можно видѣть на рис. 5; онѣ проходятъ пламя, полученное взрывомъ смѣси ціана съ равнымъ объемомъ кислорода. Эти звуковыя волны обнаруживаютъ приращеніе скорости, которое вызывается движеніями пронизываемаго ими газа.

Не легко опредѣлить уголъ этихъ слабо отмѣчающихся волнъ, но три снимка дали изъ различныхъ независимыхъ измѣреній, произведенныхъ на каждомъ снимкѣ въ отдѣльности, среднюю величину — 1250 м. въ 1 сек. — для скорости звука, распространяющагося въ газѣ, охваченномъ общимъ детонаціоннымъ движеніемъ.

Такая скорость отвѣчаетъ температурѣ  $3460^{\circ}$  — величинѣ, довольно хорошо согласующейся съ величиною  $3330^{\circ}$ , вычисляемой изъ движенія отраженныхъ волнъ взрыва. Это согласіе доказываетъ, что отраженные волны дѣйствительно двигаются со скоростью, приближающейся къ скорости звука. — Весьма важнымъ обстоятельствомъ, связаннымъ со всѣми этими измѣреніями, является тотъ фактъ, что вычисляемые при помощи ихъ температуры оказываются одного порядка съ тѣми, которыя были найдены Бунзеномъ, Бертело и Ле-Шательо.

Изъ фотографій ясно видно, что эти звуковыя волны двигаются въ уже сгорѣвшемъ газѣ, свѣтимость котораго менѣе, а слѣдовательно и температура значительно ниже, чѣмъ самой волны взрыва. «Эффективное» давленіе, которое измѣряли Бунзенъ и французскіе химики, представляетъ собою общее, держашееся нѣкоторое время, давленіе сгорѣвшихъ газовъ; его никоимъ образомъ нельзя смѣшивать съ мгновенно возникающимъ давленіемъ самой взрывной волны. Эти оговорки объясняютъ нѣкоторое расхожденіе въ величинахъ температуръ, даваемыхъ различными наблюдателями.



## О возникновеніи волны взрыва.

Фотографіи, снятыя со всего пламени, показываютъ, что пламя начинаетъ развиваться медленно, такъ сказать, собирается, концентрируется, затѣмъ даетъ начало взрывной волнѣ; послѣдняя же распространяется съ совершенно равномерною скоростью и силой (интенсивностью). Взрывная волна образуется сразу, внезапно, отбрасывая назадъ волну, которую я обозначаю именемъ «ретонаціонной волны» — т. е. обратной волны взрыва, и оставляя на мѣстѣ своего образованія, за собою, темное пространство, заполненное охлаждающимся газомъ. Но обыкновенно поджиганіе газовъ, взрывъ ихъ, совершается при помощи проволоки, вплавленныхъ въ трубку эвдиометра на разстояніи вѣсколькихъ сантиметровъ отъ его конца; пламя взрыва, двигающееся къ противоположному дальнему концу, посылаетъ отъ себя къ ближнему концу трубки волну, которая испытываетъ отраженіе, возвращается обратно и проходитъ массу горящихъ газовъ, обладая большею скоростью, чѣмъ первоначальная волна взрыва. Эта вторая отраженная волна можетъ нагнать пламя взрыва и измѣнить его движеніе и его силу (рис. 6).

Скорость воспламенѣнія, какъ и скорость, съ которою отбрасывается волна взрыва, обуславливается весьма существеннымъ образомъ положеніемъ точки воспламенѣнія, разстояніемъ, на которомъ эта точка находится отъ конца взрывной трубки (эвдиометра), отбрасывающаго волну взрыва.

Если газъ поджигается въ самомъ концѣ трубки, стало быть, когда исключается возможность отраженія, то пламя движется значительно медленнѣе.

Это обстоятельство, по моему убѣжденію, обязательно должны всегда имѣть въ виду всѣ лица, имѣющіе дѣло съ газовыми машинами (лица, проектирующіе газовыя машины).

Если находящаяся въ трубкѣ взрывчатая смѣсь газовъ поджигается искрой, то взрывающійся газъ расширяется и въ оба конца трубки направляются двѣ волны сжатія. Эти волны двигаются въ не сгорѣвшихъ еще газахъ со скоростью звука и отражаются концами трубки. Скорость распространенія пламени, исходящаго изъ точки взрыва, получаемая вычисленіемъ, для многихъ газовыхъ смѣсей оказывается меньше скорости распространенія звука въ не сгорѣвшихъ газахъ, но за то нарастаніе скорости пламени въ иныхъ газахъ совершается гораздо скорѣе, чѣмъ въ другихъ.

Если трубка достаточно длинна, то пламя нагоняетъ звуковую волну взрыва черезъ больший или меньшій промежутокъ времени, смотря по природѣ газовой смѣси. Если же трубка коротка, то звуковая волна взрыва можетъ достигнуть конца трубки, испытать отраженіе и встрѣтить пламя уже на своемъ обратномъ пути. Таково, кажется, должно быть происхожденіе обратной волны, встрѣчающей первоначальное пламя и препятствующей его движенію.

Рис. 7а представляетъ схему движеній пламени, воспроизведеннаго на фотографіи рис. 7. Пламя начинается въ центрѣ, распространяется направо и налево и описываетъ такимъ образомъ кривую. Если въ тоже время въ не сгорѣвшемъ газѣ возникаетъ звуковая волна, то она можетъ достигнуть обоихъ концовъ или стѣнокъ трубки и, до встрѣчи съ пламенемъ, испытать отраженіе.

Построивъ схему этихъ движеній на основаніи-приблизительно извѣстныхъ скоростей фотографической пленки и пламени, увидимъ, что пламя встрѣчается со звуковой волной по обѣ стороны, и именно въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ движеніе пламени нарушается и гдѣ видна обратная волна или переломъ взрывной волны; теорія и наблюденіе совпадаютъ, конечно, въ предѣлахъ возможныхъ ошибокъ опыта.

Слѣдующія фотографіи обнаруживаютъ то значительное вліяніе, которое оказываютъ звуковыя волны на пламя взрыва. Если трубка—такой длины, что звуковая волна встрѣчается съ пламенемъ, до того момента, когда она достигаетъ конецъ трубки, то взаимная интерференція прекращается. Простѣйшимъ является тотъ случай, когда волна детонаціи и ретонаціи совпадаютъ.

Волна ретонаціи (обратная волна взрыва) достигаетъ максимума скорости и свѣтимости, развивается у закрытаго конца трубки, т. е. когда газъ поджигается въ такомъ разстояніи отъ закрытаго конца, что взрывъ, постепенно увеличиваясь въ своей интенсивности переходитъ, въ состояніе взрывной волны какъ разъ, когда достигнетъ затвора трубки или ея запайнаго конца.

При этихъ условіяхъ отраженная волна налагается на волну ретонаціи и результатъ ихъ сложенія представляетъ волну, которую ничѣмъ нельзя отличить отъ истинной детонаціонной волны. Рис. 8 изображаетъ волну ретонаціи, полученную у запайнаго конца трубки въ смѣси  $C_2N_2 + 2O_2$ . Рис. 9 изображаетъ ту же смѣсь, взорванную въ болѣе короткой трубкѣ. Здѣсь звуковая волна взрыва доходитъ до болѣе далекаго конца трубки и отражается отъ него идущему навстрѣчу пламени; послѣднее задерживается и видоизмѣняется отъ этой встрѣчи.

Послѣдняя фотографія (рис. 10) изображаетъ ту же газовую смѣсь, но только взорванную посрединѣ короткой трубки. Отраженные волны возвращаются здѣсь отъ обонхъ концовъ трубки и въ колебаніяхъ горящихъ газовъ можно прослѣдить оба эти встрѣчныя движенія. Эти же фотографіи показываютъ, на сколько ошибочно истолковалъ Эттингенъ свои фотографическіе снимки взрывовъ. На самомъ дѣлѣ истинный взрывъ не невидимъ а напротивъ видимъ совершенно ясно, ибо пламя взрыва можетъ быть сфотографировано во всѣхъ стадіяхъ своего развитія и движенія. Но въ начальныхъ стадіяхъ пламя движется медленно и имѣетъ слабую интенсивность.

Оно становится блестящимъ лишь послѣ того, какъ установится взрывная волна или когда сквозь горящіе газы проходитъ ретонація или сильная отраженная звуковая волна.

Горѣніе въ начальной стадіи развивается медленно; изъ многихъ совершающихся столкновеній молекулъ только небольшое число столкновеній является въ химическомъ смыслѣ плодотворнымъ; напротивъ въ волнѣ детонаціи горѣніе совершается быстро, энергично, интенсивно, большинство столкновеній молекулъ химически плодотворно.

Можно заставить взрывную волну столкнуться съ пламенемъ, находящимся въ начальной стадіи. Можно видѣть, какъ волна пронизываетъ уже

горящие газы, не изменяя сколько-нибудь замѣтнымъ образомъ свою скорость или интенсивность. Изъ этого факта, равно какъ изъ изученія отраженныхъ волнъ, можно съ полнымъ убѣжденіемъ сдѣлать выводъ, что горѣніе не совершается сполна во всей массѣ газа, такъ сказать, до послѣдней частицы, хотя пламя уже прошло черезъ эти газы, иначе столь интенсивныя волны взрыва не могли бы черезъ нихъ проходить еще разъ.

Распространеніе пламени не совпадаетъ по времени (*nicht synchron*) съ достиженіемъ максимальной температуры или съ полнымъ сгораніемъ газовъ.

Отраженіе звуковыхъ волнъ въ горящихъ газахъ служитъ поводомъ въ возникновенію многихъ почти параллельныхъ, вторичныхъ волнъ. Ихъ источникъ можно легко прослѣдить на фотографическихъ снимкахъ. Нѣтъ никакой необходимости для объясненія того, какъ вторичныя волны возникаютъ, прибѣгать къ теоріи «послѣдовательныхъ, частныхъ взрывовъ», предложенной Робертомъ Бунзеномъ.



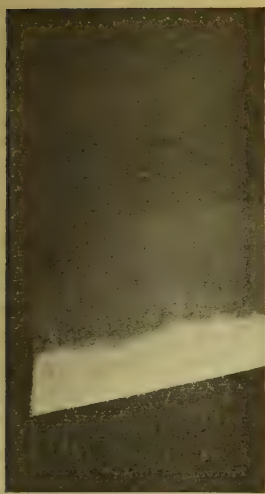


Рис. 1



Рис. 2

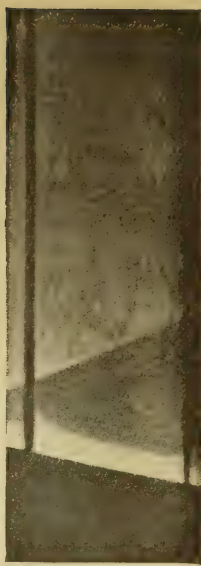


Рис. 3

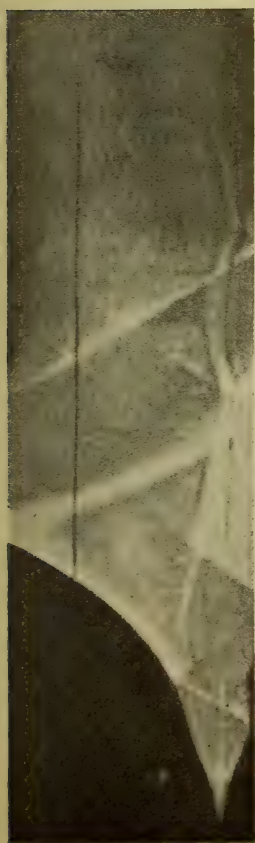


Рис. 6



Рис. 4

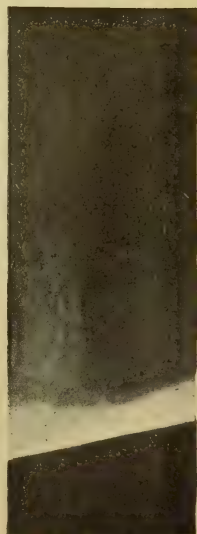


Рис. 5



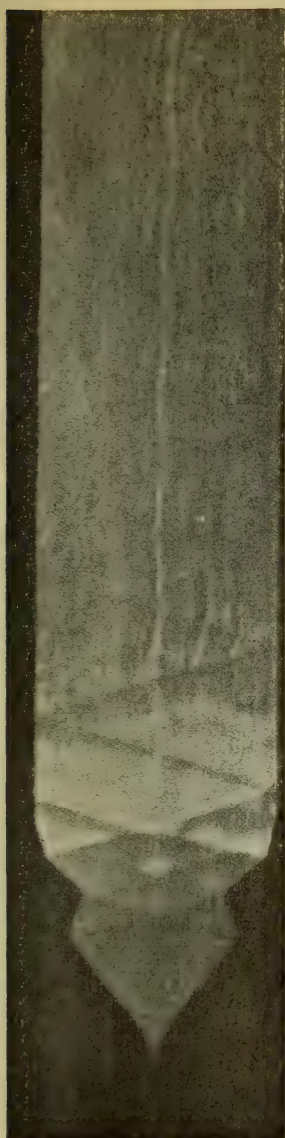


Рис. 7

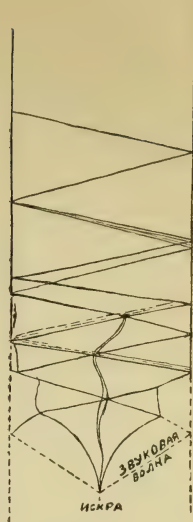


Рис. 7а



Рис. 8





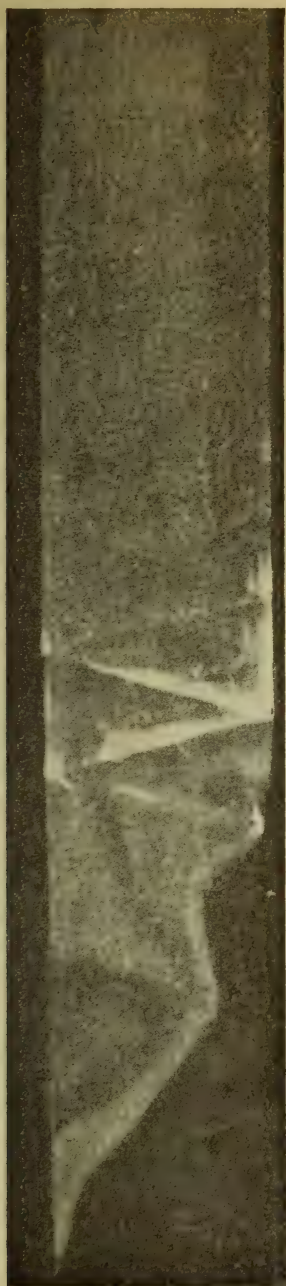


Рис. 9



Рис. 10





## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

Исслѣдованія въ области аминокислотъ, полипептидовъ и протеиновъ <sup>1)</sup>).

Эмиля Фишера.

(Докладъ, сдѣланный въ нѣмецкомъ химическомъ обществѣ 6 Января 1906 г н. ст. <sup>2)</sup>).

Переводъ съ нѣмецкаго Д. Н. Монастырскаго.

Протеиновые вещества такъ или иначе принимаютъ участіе во всѣхъ химическихъ процессахъ въ живомъ организмѣ. Поэтому отъ изслѣдованія ихъ строенія и метаморфозъ можно ждать очень важныхъ разъясненій въ біологической химіи. Итакъ, нѣтъ ничего удивительнаго, что постоянно возрастающее и несомнѣнно успѣшное изученіе этихъ веществъ было дѣломъ физиологовъ; химики, на протяженіи болѣе чѣмъ одного человѣческаго поколѣнія, почти совершенно отъ нихъ отсгранились, найдя себѣ болѣе выгодную работу въ созданіи синтетическихъ методовъ или въ изученіи простѣйшихъ естественныхъ соединеній. Однако посвященные никогда не сомнѣвались въ томъ, что органическая химія, колыбель которой была при протеинахъ, въ концѣ концовъ снова обратится къ нимъ. Только насчетъ времени, когда окажется плодотворнымъ такое взаимодѣйствіе химіи и біологіи, мнѣнія расходились, да расходятся и теперь.

Осторожные товарищи по наукѣ опасаются, что рациональная разработка этого класса веществъ въ настоящее время встрѣтитъ еще непреодолимыхъ трудности, благодаря ихъ чрезвычайно сложному составу и въ высшей степени неудобнымъ физическимъ свойствамъ; другіе, оптимистически настроенные наблюдатели, къ которымъ я причисляю и себя, склонны думать, что нужно по крайней мѣрѣ попробовать начать осаду этой дѣйственной твердыни, вооружась всѣми вспомогательными средствами нашего времени: вѣдь только рискнувъ можно опредѣлить границу производительности нашихъ методовъ. Конечно, отъ безпристрастной критики нельзя отнять право обсуждать шансы на успѣхъ путемъ сравненія налицыхъ свѣдѣній съ тѣмъ, что нужно для достиженія цѣли.

<sup>1)</sup> Къ моему величайшему сожалѣнію, ежедневная печать во многихъ случаяхъ передала содержаніе моего доклада съ фантастическими преувеличеніями. Изъ этой статьи, написанной въ критическомъ духѣ, за рамки которой я не выходилъ во время доклада, можно убѣдиться, что я совершенно не повиненъ въ переоцнѣ результатовъ.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 39, 530 (1906).

Въ дѣлѣ различенія, изолированія и біологической характеристики многочисленныхъ естественныхъ протеиновъ фізіологическая химія достигла замѣчательныхъ результатовъ. Мы знаемъ нѣсколько дюжинъ точно опознанныхъ членовъ этого класса, которые можно распредѣлять по группамъ, руководствуясь ихъ растворимостью и условіями осаждаемости. Нѣкоторые изъ нихъ можно получить въ кристаллическомъ состояніи. Мы знаемъ, далѣе, что отдѣльные индивидуумы являются носителями различныхъ біологическихъ функцій. Мы знаемъ, наконецъ, что всѣ эти тѣла подъ вліяніемъ опредѣленныхъ ферментовъ претерпѣваютъ глубокія, характерныя разложенія.

Но не смотря на все это, наши свѣдѣнія объ ихъ химическомъ составѣ очень малы. Если не считать данныхъ элементарнаго анализа, они ограничиваются, главнымъ образомъ, результатами гидролиза, который могутъ производить кислоты или щелочи, съ одной стороны, и пищеварительные ферменты—съ другой. При этомъ изъ всѣхъ протеиновъ образуются другъ за другомъ и совмѣстно, кромѣ амміака, альбумозы, пептоны и наконецъ аминокислоты. О природѣ первыхъ двухъ продуктовъ распада мы освѣдомлены едва-ли лучше, чѣмъ о самихъ протеинахъ.

Зато изученіе аминокислотъ шло до сихъ поръ успѣшнѣе. Для многихъ изъ нихъ удалось не только установить строеніе, но и осуществить синтезъ. Поэтому на ихъ основаніи нужно строить дальнѣйшее химическое изслѣдованіе, ставящее себѣ цѣлью разясненіе природы и искусственное воспроизведеніе пептоновъ, альбумозъ и протеиновъ.

Рѣшивъ шесть лѣтъ тому назадъ заняться изученіемъ протеиновъ, я проникся этимъ убѣжденіемъ и началъ съ аминокислотъ въ надеждѣ, что дальнѣйшее знакомство съ ними откроетъ новыя точки зрѣнія и дастъ новые методы примѣнительно къ ихъ болѣе сложнымъ производнымъ.

Результатъ не обманулъ моихъ ожиданій. Сначала, воспользовавшись эфирами, удалось найти новый методъ раздѣленія моноаминокислотъ, оказавшійся превосходнымъ средствомъ для изслѣдованія гидролиза протеиновъ. Этотъ методъ не только облегчилъ выдѣленіе извѣстныхъ аминокислотъ, но и далъ возможность найти новые члены этого класса.

Еще болѣе важными кажутся мнѣ найденные тѣмъ-же путемъ методы превращенія аминокислотъ въ ихъ амидообразные ангидриды, для которыхъ я предложилъ собирательный терминъ «полипептиды». Высшіе члены этого класса синтетическихъ тѣлъ по своимъ виѣшнимъ свойствамъ, нѣкоторымъ цвѣтнымъ реакціямъ, отношенію къ кислотамъ, щелочамъ и ферментамъ, такъ похожи на естественные пептоны, что ихъ можно считать ближайшими родственниками этихъ послѣднихъ, и мнѣ хотѣлось бы отнѣсать ихъ полученіе, какъ начало синтеза естественныхъ пептоновъ и альбумозъ.

Продолженіе этихъ опытовъ можетъ потребовать еще много лѣтъ; съ другой стороны, экспериментальный матеріалъ уже теперь достигъ значительныхъ размѣровъ; поэтому, чтобы помочь въ немъ оріентироваться, мнѣ кажется цѣлесообразнымъ дать отсюда выдержку, охватывающую всѣ работы, появившіяся до конца 1905 г. При этомъ я ограничусь своими собственными изслѣдованіями и находящимися въ тѣсной связи съ ними

работами здѣшняго института <sup>1)</sup>; изъ чужихъ работъ я коснусь лишь тѣхъ, которыя казались мнѣ особенно важными или исторически интересными.

## 1. Аминокислоты.

Предполагая ихъ исторію извѣстной, замѣчу только, что въ началѣ моихъ опытовъ въ качествѣ предуктовъ распада протениновъ были извѣстны 9 моноаминокислотъ, 3 диамино- и сѣру-содержащій цистинъ.

Поскольку дѣло касается рацемическихъ тѣлъ, до меня были синтезированы слѣдующія 8 моноаминокислотъ: гликоколь, аланинъ,  $\alpha$ -аминовалериановая кислота, лейцинъ, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, фенилаланинъ и тирозинъ.

Изъ методовъ, которыми при этомъ пользовались, и перечень которыхъ можно найти въ учебникахъ органической химіи, общностью и практичностью отличаются два. Во первыхъ—взаимодѣйствіе между амміакомъ и  $\alpha$ -галондозамѣщенными жирными кислотами; во вторыхъ—ціангидриновый методъ Штреккера, т. е. соединеніе алдегидовъ съ синильной кислотой и послѣдующее обмыливаніе аминоціангидриновъ.

Я неоднократно примѣнялъ оба метода для полученія извѣстныхъ уже и новыхъ аминокислотъ и расширилъ первый изъ нихъ новымъ способомъ полученія необходимыхъ для этой цѣли  $\alpha$ -галондопроизводныхъ жирныхъ кислотъ. Способъ состоитъ въ бромированіи моноалкилмалоновыхъ кислотъ общей формулы  $R.CN(COOH)_2$ ; почти количественно образующіеся при этомъ бромпродукты общей формулы  $R.CBr(COOH)_2$  превращаются нагрѣваніемъ въ бромозамѣщенные жирныя кислоты. Такимъ образомъ можно, напримѣръ, съ хорошимъ выходомъ перевести изобутилмалоновую кислоту въ лейцинъ <sup>2)</sup>. Способъ получилъ практическое значеніе при приготовленіи фенилаланина <sup>3)</sup>, гдѣ онъ, по моему мнѣнію, удобнѣе синтеза Эрленмейера-младшаго.

Съ помощью этого способа открыта неизвѣстная до сихъ поръ  $\gamma$ -фенил- $\alpha$ -аминомасляная <sup>4)</sup> кислота, и я могу его рекомендовать для всѣхъ тѣхъ случаевъ, гдѣ легко приготовить соответствующую малоновую кислоту. О примѣненіи къ синтезу диаминокислотъ будетъ сказано ниже.

## Расщепленіе на оптическіе изомеры.

Кромѣ гликоколя, всѣ образующіяся изъ протениновъ аминокислоты содержатъ асимметрическій углеродный атомъ, и поэтому тѣ изъ нихъ, которыя встрѣчаются въ природѣ, оптически дѣятельны.

Синтезъ, наоборотъ, даетъ рацемическую форму, такъ что приходилось прибѣгать къ особымъ операціямъ, чтобы выдѣлить изъ нея оптически-дѣятельные компоненты. Эта задача была рѣшена лишь въ единичныхъ случаяхъ, раньше всего при аспарагиновой кислотѣ, такъ какъ ея амидъ, аспаргинъ, можно расщепить на оба оптическихъ антипода путемъ простой кристаллизаціи рацемическаго тѣла изъ воды.

<sup>1)</sup> Первый химическій институтъ Берлинскаго университета. Д. М.

<sup>2)</sup> E. Fischer u. W. Schmitz, Berl. Ber. 39, 351 (1906).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 37, 3062 (1904).

<sup>4)</sup> E. Fischer u. W. Schmitz, Berl. Ber. 39, 351 (1906).



Метѣ совершенны были результаты, полученные Э. Шульце и Боссгардомъ <sup>1)</sup> съ рацемическимъ лейциномъ и рацемической глутаминовой кислотой, и Энгелемъ—съ рацемической аспарагиновой кислотой, путемъ частичнаго броженія (*partielle Vergährung*): только этимъ способомъ авторы могли получить оптическіе антиподы обыкновенно встрѣчающихся въ природѣ аминокислотъ.

Поэтому я выработалъ новый методъ расщепленія аминокислотъ, состоящій въ соединеніи ихъ бензоильныхъ производныхъ, являющихся сильными кислотами, съ оптически-дѣтельными основаніями и въ раздѣленіи обѣихъ изомерныхъ солей кристаллизацией. Дѣтельные бензоильныя соединенія даютъ потомъ при гидролизѣ соотвѣтствующія дѣтельные аминокислоты.

Этимъ способомъ мнѣ удалось расщепить на оптическіе компоненты алаинъ <sup>2)</sup>,  $\alpha$ -аминомасляную кислоту <sup>3)</sup> лейцинъ <sup>4)</sup>,  $\alpha$ -амино-*n*-капроновую кислоту <sup>5)</sup>, фенилалаинъ <sup>6)</sup>, тирозинъ <sup>7)</sup>, аспарагиновую <sup>8)</sup> и глутаминовую <sup>9)</sup> кислоту и такимъ образомъ осуществить синтезъ естественныхъ оптически-дѣтельныхъ формъ.

Вмѣсто бензоильныхъ соединеній можно съ той же цѣлью употреблять другія кислотныя производныя, напримѣръ муравьиной кислоты <sup>10)</sup>; послѣднія имѣютъ еще то преимущество, что обратное превращеніе ихъ въ аминокислоты протекаетъ скорѣе и легче, вслѣдствіе чего уменьшается опасность рацемизаціи.

### Синтезъ диаминокислотъ.

Въ противоположность моноаминокислотамъ, эти тѣла можно получить искусственно лишь съ большимъ трудомъ. Хотя первый членъ ряда, диаминопропионовая кислота, получается сравнительно легко изъ  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромпропионовой кислоты и амміака <sup>11)</sup>, однако для полученія гомологовъ, въ которыхъ аминогруппы дальше отстоятъ другъ отъ друга, методовъ не хватало. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда извѣстны соотвѣтствующія бромосоединенія, превращеніе ихъ въ диаминовыя кислоты можетъ не удался. Это впервые показали наблюденія Вильштедтера, получившаго изъ  $\alpha$ ,  $\delta$ -дибромвалериановой кислоты или соотвѣтствующаго дибромпропилмалоноваго эфира и амміака вмѣсто ожидаемой диаминовой кислоты —  $\alpha$ -пирролидинкарбоновую <sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 10, 138 (1886).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 32, 2454 (1889).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 2390 (1900).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 33 2370 (1900).

<sup>5)</sup> E. Fischer. u. R. Hagenbach, Berl. Ber. 34, 3764 (1901).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 33, 2383 (1900).

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 32, 3638 (1899).

<sup>8)</sup> Berl. Ber. 32, 2460 (1899).

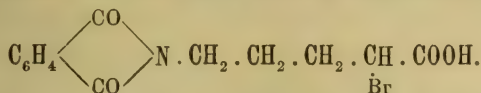
<sup>9)</sup> Berl. Ber. 32, 2464 (1899).

<sup>10)</sup> E. Fischer u. O. Warburg, Berl. Ber. 38, 3997 (1905).

<sup>11)</sup> Klebs, Zeit. f. physiolog. Ch. 19, 301 (1894).

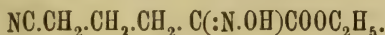
<sup>12)</sup> Berl. Ber. 33, 1160 (1900).

Я достигъ лучшихъ результатовъ <sup>1)</sup>, видоизмѣнивъ прекрасную синтетическую реакцію, произведенную С. Габріэлемъ при помощи фталымиды. Для синтеза  $\alpha$ ,  $\delta$ -диаминовалеріановой кислоты исходнымъ матеріаломъ служилъ описанный Габріэлемъ фталымидопропилмалоновый эфиръ. Въ его малоновую группу легко ввести одинъ атомъ брома. Обмыливая и отщепляя угольный ангидридъ, получать далѣе фталымидобромвалеріановую кислоту:



Отсюда при помощи амміака и послѣ отщепленія фталильной группы получается, наконецъ,  $\alpha$ ,  $\delta$ -диаминовалеріановая кислота. Последнюю можно признать за рацемическую форму естественнаго орнитина, такъ какъ она давала бензоильное производное, которое лишь оптической недѣятельностью отличалось отъ открытой Яффе орнитуровой кислоты. Явившуюся у меня мысль о расщепленіи синтетическаго бензоильнаго соединенія на оптическіе компоненты по описанному выше общему методу я, къ сожалѣнію, не могъ привести въ исполненіе по недостатку матеріала, но черезъ нѣсколько лѣтъ ее съ успѣхомъ осуществилъ Зеренсенъ <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ былъ сдѣланъ полный синтезъ естественнаго орнитина, а также естественнаго аргинина, потому что послѣдній образуется, по наблюденіямъ Э. Шульце и Винтерштейна <sup>3)</sup>, путемъ присоединенія ціанамиды къ орнитину.

Такимъ же способомъ, какъ  $\alpha$ ,  $\delta$ -диаминовалеріановую кислоту, я получилъ изъ фталымидоэтилмалонатаго эфира  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляную кислоту <sup>4)</sup>, и можно предсказать почти навѣрное, что полученный Габріэлемъ и Маассомъ фталымидобутилмалоновый эфиръ дастъ при такой обработкѣ  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -диаминокапроновую кислоту (недѣятельный лизинъ). Последняго опыта я не дѣлалъ, такъ какъ мнѣ, совмѣстно съ Ф. Вейгертомъ <sup>5)</sup>, удалось, между прочимъ, найти болѣе удобный способъ полученія этой диаминокислоты. Онъ основанъ на взаимодѣйствіи, которое происходитъ между  $\gamma$ -ціанпропилмалоновымъ эфиромъ,  $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , полученнымъ Бланкомъ по методу Габріэля, и азотистой кислотой. При этомъ, съ выдѣленіемъ одной карбоксэтильной группы, образуется этиловый эфиръ  $\alpha$ -оксимидо- $\delta$ -ціанвалеріановой кислоты:



Если возстановлять это соединеніе алкоголемъ и натріемъ, образуется довольно гладко  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -диаминокапроновая кислота, оказавшаяся идентичной съ рацемизованнымъ лизиномъ.

Для полного синтеза естественнаго дѣятельнаго лизина остается еще произвести расщепленіе рацемическаго тѣла, что по всей вѣроятности удастся сдѣлать по моему методу, пользуясь бензоильными или формильными соединеніями.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34, 454 (1901).

<sup>2)</sup> Compt. Rend. d. trav. d. Laborat. Carlsberg VI.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 32, 3191 (1899).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 34, 2900 (1901).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 35, 3772 (1902).

Спустя нѣсколько лѣтъ послѣ опубликованія моихъ работъ, С. П. Л. Зеренсень <sup>1)</sup> описалъ новый синтезъ орнитина и лизина, имѣющій много общаго съ моимъ методомъ. Именно, онъ вводитъ сперва въ малоновый эфиръ фталимидогруппу, дѣйствуетъ на это соединеніе алкилатомъ натрія и  $\gamma$ -бромпропилфталимидомъ или  $\gamma$ -хлорбутиронитриломъ и возстановляетъ послѣднее вещество алкоголемъ и натріемъ. Далѣе, путемъ отщепленія эфирныхъ группъ, фталильных группъ и одного карбоксила, онъ наконецъ получаетъ диаминокислоту. Для приготвленія недѣятельнаго орнитина его способъ, повидимому, такъ же пригоденъ, какъ и мой. Но при полученіи недѣятельнаго лизина выходъ оставляетъ желать лучшаго, и здѣсь поэтому предпочтительнѣе способъ Вейгерта и мой, какъ болѣе удобный и болѣе дешевый. Мы приготовили потомъ довольно большое количество (свыше 100 гр.) надѣятельной пикриновой соли лизина и этотъ матеріалъ впоследствии служилъ Суцуки и мнѣ для синтеза лизиллизина и лизиноваго ангидрида <sup>2)</sup>.

Третій новый методъ полученія диаминокислотъ основанъ на взаимодѣйствіи между амміакомъ и кислотами съ двумя кратными связями. Такъ, при нагрѣваніи сорбиновой кислоты съ крѣпкимъ воднымъ амміакомъ до  $150^{\circ}$  образуется новая диаминокапроновая кислота <sup>3)</sup>, изомерная съ недѣятельнымъ лизиномъ, строеніе которой до сихъ поръ еще въ точности не установлено. Для нея характерна способность терять при высокой температурѣ амміакъ и воду и переходить въ ангидридъ аминоксеновой кислоты формулы  $C_6H_9ON$ .

Тѣмъ же способомъ образуется изъ  $\beta$ -винилакриловой кислоты новая диаминавалеріановая кислота <sup>4)</sup>, которая тоже, хотя и не такъ легко, переходитъ при перегонкѣ въ ангидридъ аминокпентеновой кислоты.

### Синтезъ оксиаминокислотъ.

Послѣ того какъ открытый Крамеромъ <sup>5)</sup> серинъ былъ признанъ постояннымъ продуктомъ распада протеиновъ <sup>6)</sup>, и вслѣдъ за тѣмъ какъ при гидролизѣ отдѣльныхъ протеиновъ, нашли и другія оксиаминовые кислоты <sup>7)</sup>, вродѣ оксипирролидинкарбоновой, у меня явилась мысль поискать синтеза для такихъ продуктовъ. Методовъ, служившихъ для искусственнаго полученія тирозина, нельзя было принимать въ расчетъ при соединеніяхъ жирнаго ряда. Въ то-же время казалось необходимымъ новое изслѣдованіе о строеніи серина и его отношеніи къ искусственно полученному изосерину.

Эту задачу разрѣшили опыты Г. Лейкса и мои, описанные въ статьѣ «Синтезъ серина, *l*-глюкозаминовой кислоты и другихъ оксиаминовыхъ кислотъ» <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. въ другомъ мѣстѣ.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 4181 (1905).

<sup>3)</sup> E. Fischer u. E. Schlotterbeck, Berl. Ber. 37, 2357 (1904).

<sup>4)</sup> E. Fischer u. Raske, Berl. Ber. 38, 3607 (1905).

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. (1) 96, 76 (1865).

<sup>6)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 35, 222 (1902); 36, 473 (1902).

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 35, 2660 (1902).

<sup>8)</sup> Berl. Ber. 35, 3787 (1904).

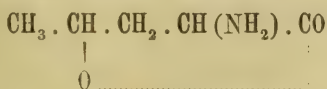


Намъ именно удалось примѣнить методъ Штреккера къ оксисалдегидамъ. Изъ гликолеваго алдегида мы получили серинъ. При этомъ, въ качествѣ промежуточнаго продукта, образуется, по всей вѣроятности, аминокіангидринъ  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ , котораго, однако, мы не выдѣлили. Слѣдствіемъ этого перваго синтеза явилась для серина формула строенія  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , употреблявшаяся и раньше, но ничѣмъ не доказанная. Кромѣ того, ее подтвердило восстановление серина іодистымъ водородомъ въ  $\alpha$ -аланинъ. Такъ какъ изосеринъ давалъ при такомъ восстановленіи  $\beta$ -аланинъ, то и его строеніе было окончательно установлено.

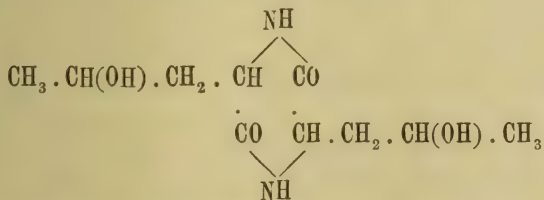
Нѣсколько позже Э. Эрленмейеръ-младшій описалъ другой синтезъ серина <sup>1)</sup>, который приводитъ къ тому же заключенію о строеніи этого вещества.

Третій, еще не опубликованный синтезъ, являющійся лишь видоизмѣненіемъ перваго, былъ только что открытъ въ здѣшнемъ институтѣ Г. Лейксомъ и В. Гейгеромъ. Въ противоположность первымъ двумъ методамъ, его можно рекомендовать для полученія серина на практикѣ.

Гораздо легче гликолеваго алдегида можно превратить алдолъ въ соотвѣтствующую  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -оксисалеріановую кислоту по кіангидриновому методу. Эта кислота, какъ обыкновенныя  $\gamma$ -оксикислоты, характеризуется склонностью къ образованію ангидрида: уже при обработкѣ спиртомъ и соляной кислотой она превращается въ хлористоводородную соль основанія  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , которое мы считали за лактонъ:

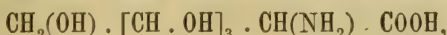


Съ нимъ происходитъ удивительная полимеризація: уже при обыкновенной температурѣ онъ превращается въ твердое вещество, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ, но удвоенный молекулярный вѣсъ. Въ этомъ веществѣ мы видѣли дикетопиперазинъ:



Наконецъ мы получили возможность примѣнить синтетическіе методы и къ сахарамъ. Легче всего былъ опытъ съ галактозой, потому что образующуюся изъ нея съ хорошимъ выходомъ галагептозаминovou кислоту,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , легко выдѣлить, благодаря ея малой растворимости въ водѣ.

Гораздо интереснѣе былъ результатъ, полученный съ *l*- и *d*-арабинозою: здѣсь образуются *l*- и *d*-глюкозаминовыя кислоты



<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 3769 (1904).

изъ которыхъ  $\alpha$ -соединеніе оказалось тождественнымъ съ продуктомъ окисленія глюкозамина. Такъ какъ и наоборотъ, глюкозаминовыя кислоты можно легко возстановить обратно въ сахаристое производное, то этимъ самымъ мы осуществили полный синтезъ столь важнаго въ физиологій глюкозамина и въ то-же время окончательно установили его строеніе.

Нѣтъ сомнѣнія, что при помощи этого метода можно получить еще много производныхъ сахаровъ, подобныхъ глюкозамину, и я полагаю, что эти опыты во всякомъ случаѣ не лишни, такъ какъ по всей вѣроятности подобные продукты предстоитъ найти въ природѣ въ большомъ числѣ.

Совершенно другой методъ синтеза жирныхъ оксиаминокислотъ нашелъ недавно Зеренсень <sup>1)</sup>. Онъ тѣсно связанъ съ его синтезомъ диаминокислотъ. Такъ, ему удалось получить изъ  $\gamma$ -бромпропилфальтамидомалоноваго эфира  $\delta$ -окси- $\alpha$ -аминовалериановую кислоту, изомерную съ вышеупомянутымъ соединеніемъ, получающимся изъ алдоля. Ниже я вернусь къ этому интересному веществу.

Въ заключеніе я упомяну еще о синтезѣ двухъ оксипирролидинкарбоновыхъ кислотъ, который произвелъ въ здѣшнемъ институтѣ Г. Лейксъ <sup>2)</sup>, точно также пользуясь, въ качествѣ исходнаго матеріала, производнымъ малоноваго эфира.

### Производныя аминокислотъ.

Въ поискахъ за новыми методами изолированія, распознаванія, очищенія, отдѣленія и конденсаціи аминокислотъ, я долженъ былъ изучить рядъ ихъ производныхъ. Слѣдующія общія замѣчанія помогутъ разобраться въ ихъ приготовленіи, свойствахъ и въ пользованіи ими.

### Ацетильныя соединенія.

Болѣе всего извѣстны бензоильныя соединенія аминокислотъ, въ началѣ которыхъ стоитъ гиппуровая кислота. Она очень хорошо получается синтетически при взбалтываніи щелочного раствора гликокола съ хлористымъ бензоиломъ. Но этотъ простой способъ даетъ плохіе результаты при аминокислотахъ, болѣе богатыхъ углеродомъ. Поэтому я видоизмѣнилъ его, взявъ вмѣсто ѣдкаго натра двуугленатріевую соль, и при помощи этого измѣненія получилъ хорошіе результаты <sup>3)</sup> не только для обыкновенныхъ аминокислотъ—аланина, лейцина,  $\alpha$ -аминомасляной и  $\alpha$ -амино-*n*-капроновой—но и для аспарагина и глутаминовой кислоты. О томъ, что эти бензоильныя производныя употреблялись для расщепленія рацемическихъ аминокислотъ на оптическіе компоненты, было сказано раньше. Въ отдѣльныхъ случаяхъ ихъ можно употреблять для характеристики аминокислотъ.

Еще легче бензоильныхъ можно приготовить формильныя производныя <sup>4)</sup> для образованія которыхъ довольно простаго кипаченія аминокислотъ съ сухою муравьиною кислотою.

Они тоже годятся для расщепленія на оптическіе компоненты, какъ

<sup>1)</sup> См. въ другомъ мѣстѣ.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 1937 (1905).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 32, 2453 (1899).

<sup>4)</sup> E. Fischer und O. Warburg, Berl. Ber. 38, 3997 (1905).

показалъ примѣръ формиллейцина, и особенно выгодны въ томъ отношеніи, что ихъ можно при помощи кислотъ или щелочей очень легко перевести обратно въ аминокислоты. Вслѣдствіе этого при пользованіи ими опасность частичнаго рацемизированія меньше, чѣмъ при бензоильныхъ тѣлахъ.

Менѣе важны ацетильныя соединенія. Изъ нихъ извѣстны только ацетуровая кислота, впервые описанная Краутомъ и Гартманомъ, которую позднѣе получилъ Т. Курпіусъ <sup>1)</sup>, кипятя гликоколь съ уксуснымъ ангидридомъ, и рацемическій ацетиллейцинъ, полученный мною изъ лейцинового эфира и уксуснаго ангидрида <sup>2)</sup>. Въ отличіе отъ формильнаго соединенія послѣдній не даетъ съ алкалоидами хорошо кристаллизующихся солей.

Еще легче, чѣмъ бензоильныя производныя, получаютъ соединенія аминокислотъ съ бензолсульфоновой кислотой при взбалтываніи ея хлорангидрида съ ихъ щелочнымъ растворомъ <sup>3)</sup>. Важно то, что при этомъ не трудно отдѣлить бензолсульфопроизводное отъ одновременно образующейся бензолсульфоновой кислоты, такъ какъ послѣдняя очень легко растворима въ водѣ. Въ отдѣльныхъ случаяхъ, какъ наприм. при лейцинѣ или  $\alpha$ -аминомасляной кислотѣ, этими бензолсульфосоединеніями, благодаря ихъ прекраснымъ свойствамъ, можно пользоваться для характеристики аминокислотъ.

Однако для этой цѣли важнѣе аналогичныя производныя  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты <sup>4)</sup>, потому что они очень трудно растворимы въ водѣ. Вслѣдствіе этого съ помощью ихъ можно выдѣлять аминокислоты изъ очень разбавленныхъ и сильно загрязненныхъ растворовъ. Этотъ способъ примѣнимъ не только къ простымъ аминокислотамъ, но даетъ хорошіе результаты также и при оксиаминокислотахъ, наприм. съ сериномъ, оксипролиномъ, и при нѣкоторыхъ полипептидахъ, наприм. съ глицилглициномъ и аланилглициномъ.

Вслѣдствіе этого физиологи неоднократно примѣняли его для открытія аминокислотъ въ мочѣ и другихъ выдѣленіяхъ животнаго организма.

Вмѣсто нафталинсульфоновой кислоты Зигфридъ рекомендовалъ потомъ 4-нитротолуол-2-сульфовую <sup>5)</sup> кислоту. Я сильно сомнѣваюсь въ томъ, что она имѣетъ какія-нибудь особенныя преимущества передъ  $\beta$ -нафталинсульфоновой, Я однако, допускаю, что въ отдѣльныхъ случаяхъ, гдѣ  $\beta$ -нафталинсульфопроизводныя плохо кристаллизуются, такая замѣна можетъ быть полезной. Но само собою разумѣется, что тутъ можно сдѣлать и дальнѣйшій выборъ изъ большого числа сульфокислотъ.

Къ сожалѣнію, во всѣхъ этихъ соединеніяхъ кислотный радикалъ связанъ чрезвычайно прочно, такъ что по отношенію къ гидролизу они оказываются еще болѣе стойкими, чѣмъ бензоильныя тѣла.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 16, 757 (1883).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 34, 449 (1901).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 2380 (1900).

<sup>4)</sup> E. Fischer und P. Bergell, Berl. Ber. 35, 3779 (1902).

<sup>5)</sup> Z. f. physiolog. Ch., 43 68 (1904).



## Фенилизоціановыя соединенія.

По наблюденіямъ Паала <sup>1)</sup> аминокислоты въ щелочномъ растворѣ соединяются съ фенилизоціановымъ эфиромъ въ такъ называемыя фенилуреидокислоты. Изъ гликоколя образуется, наприм., фенилуреидоуксусная кислота. Я приготовилъ такія соединенія для большого числа аминокислотъ и указалъ на ихъ прекрасныя свойства <sup>2)</sup>. Нѣсколько позднѣе А. Мунейра <sup>3)</sup> нашелъ въ здѣшнемъ институтѣ, что эти соединенія при выпариваніи съ соляной кислотой очень легко переходятъ въ ихъ ангидриды, производныя гидантоина, которые точно также хорошо кристаллизуются и обладаютъ болѣе рѣзкими температурами плавленія, чѣмъ первоначальныя уреидокислоты. Наконецъ К. Нейбергъ и А. Манассе <sup>4)</sup> рекомендовали для той же цѣли соединенія  $\alpha$ -нафтилизоціановаго эфира.

### Эфиры.

Такъ какъ въ моихъ работахъ эфиры играли особенно важную роль, и вслѣдствіе этого я очень часто долженъ буду упоминать о нихъ въ послѣдующемъ изложеніи, здѣсь было бы уместно дать историческій очеркъ ихъ открытія и примѣненія.

Первыя опредѣленныя данныя, касающіяся солей метиловаго и этиловаго эфировъ гликоколя принадлежатъ Крауту <sup>5)</sup>, который правильно опредѣлилъ природу продуктовъ, полученныхъ еще Г. фонъ-Шиллингомъ при дѣйствіи іодистыхъ алкиловъ и спирта на гликоколь. Однако его изслѣдованіе страдало большими пробѣлами, пока этимъ вопросомъ не занялся Теодоръ Курціусъ <sup>6)</sup>. Онъ показалъ, что эти соединенія чрезвычайно легко образуются при дѣйствіи этиловаго или метиловаго спирта и газообразной соляной кислоты на гликоколь; далѣе, что изъ хорошо кристаллизующихся хлористоводородныхъ солей можно выдѣлить свободные эфиры, дѣйствуя окисью серебра въ эфирномъ растворѣ; что эти эфиры перегоняются безъ разложенія и представляютъ собою сильно основныя жидкости съ большой реакціонной способностью. Такой же способъ онъ примѣнилъ къ аланину, лейцину, тирозину и аспарагиновой кислотѣ, но при этомъ удовольствовался только изолированіемъ хлористоводородныхъ солей, такъ какъ онѣ, какъ извѣстно, служили ему матеріаломъ для его пространныхъ и успѣшныхъ изслѣдованій надъ жирными діазосоединеніями.

Кромѣ дѣйствія азотистой кислоты, Курціусъ изслѣдовалъ еще два превращенія этиловаго эфира гликоколя. Одно имѣетъ мѣсто въ водномъ растворѣ и ведетъ къ образованію глициноваго ангидрида или дикетопиперазина; другое происходитъ уже при стояніи эфира и даетъ такъ называемое біуретовое основаніе, о которомъ еще будетъ рѣчь впереди.

Позднѣйшія наблюденія Тафеля, Лиліенфельда, Ремана, Вейделя и Ройт-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 27, 974 (1894).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 33, 2381, 2386 (1900).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 2393 (1900).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 38, 2359 (1905).

<sup>5)</sup> Lieb. Ann. 177, 267 (1875); 182, 172 (1876).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 16, 753 (1883); 17, 953 (1884); далѣе, Curtius u. Goebel, Journ. f. prakt. Ch. [2] 33, 150 (1888).

нера надъ солями другихъ аминокислотъ не дали ничего принципиально новаго. Поэтому мои собственные наблюденія примыкаютъ къ работамъ Курціуса.

Будучи убѣжденъ, что эти вещества, благодаря ихъ способности перегоняться, окажутся пригодными для очистки и раздѣленія аминокислотъ, я прежде всего занялся изысканіемъ болѣе удобнаго способа изготовленія свободныхъ эфировъ изъ ихъ солей. Это удалось на основаніи наблюденія, что эфиры при низкихъ температурахъ сравнительно медленно разлагаются щелочами. Ихъ можно поэтому выдѣлить въ свободномъ состояніи, дѣйствуя концентрированной щелочью на концентрированный водный растворъ солей при хорошемъ охлажденіи, и извлечь оттуда эфиромъ. Для очень легко растворимыхъ въ водѣ эфировъ гликоколя, аланина и аспарагиновой кислоты эта операція лишь тогда даетъ хорошіе результаты, если одновременно насытить водную жидкость поташомъ.

По этому способу можно сравнительно легко выдѣлить эфиры гликоколя, аланина, аминовалериановой кислоты, лейцина, фенилаланина, пролина, серина, аспарагиновой и глутаминовой кислоты. Потери, во всякомъ случаѣ, неизбежны, такъ какъ, не смотря на низкую температуру, всегда происходитъ частичное обмыливаніе эфира.

Но этотъ методъ совершенно негоденъ для эфира тирозина, который, благодаря присутствію фенольной группы, соединяется со щелочью, и для эфира диаминокислотъ. Въ такихъ случаяхъ лучше всего достигнуть цѣли, растворяя въ сухомъ метиловомъ или этиловомъ спиртѣ хлористоводородныя соли, которыя вовсе не должны быть чистыми: ихъ можно пустить въ дѣло въ видѣ сырыхъ сироповъ. Опредѣливъ затѣмъ объемнымъ путемъ въ маленькой пробѣ раствора содержаніе хлора, прибавляютъ къ главной порціи раствора вычисленное по хлору количество метилата натрія <sup>1)</sup>. При осторожномъ выпариваніи раствора эфиры остаются вмѣстѣ съ поваренной солью и могутъ быть отдѣлены отъ нея соответствующимъ растворителемъ—эфиромъ, уксуснымъ эфиромъ, ацетономъ и т. п.

Для полученія эфира тирозина можно также разложить хлористоводородную соль поташомъ въ водномъ растворѣ и извлечь жидкость уксуснымъ эфиромъ.

По этому способу, кромѣ уже извѣстныхъ соединеній гликоколя, были получены въ чистомъ состояніи этиловые эфиры рацемическаго и *d*-аланина,  $\alpha$ -аминоасляной кислоты, *dl*- и *l*-лейцина,  $\alpha$ -амино-*n*-капроновой кислоты, *dl*-фенилаланина, *l*-тирозина, саркозина, аспарагиновой и глутаминовой кислоты <sup>2)</sup>. Изъ нихъ только эфиръ тирозина кристаллическъ при обыкновенной температурѣ. Точно также были выдѣлены въ свободномъ состояніи, но не анализованы, эфиры *dl*-изосерина и *dl*-серина <sup>3)</sup>. Они представляютъ собою легко растворимыя жидкости съ сильно щелочной реакціей.

Въ нечистомъ состояніи у меня былъ также въ рукахъ этиловый эфиръ дѣятельнаго пролина. Не удалось приготовить эфиры  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -окси-

<sup>1)</sup> E. Fischer u. V. Suzuki, Berl. Ber. 38, 4176 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 34, 433 (1901).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 4173 (1905).

валеріановой кислоты <sup>1)</sup> и глюкозаминовой кислоты <sup>2)</sup>, потому что здѣсь, подѣ влияніемъ спирта и соляной кислоты, получаютъ лактоны—можетъ быть въ качествѣ продуктовъ превращенія образующихся въ промежуточную фазу эфировъ.

Вообще говоря, соли эфировъ съ минеральными кислотами легко растворимы въ водѣ, но иногда очень хорошо кристаллизуются, въ особенности изъ спиртовыхъ растворовъ. Относительно трудно растворимы въ водѣ пикраты, которыми поэтому можно пользоваться въ отдѣльныхъ случаяхъ для выдѣленія и идентифицированія. Мѣшаетъ лишь большая склонность этихъ эфировъ реагировать съ водою, особенно при нагреваніи, съ образованіемъ вновь аминокислотъ.

Въ противоположность аминокислотамъ, эфиры являются исключительно основаніями и вслѣдствіе этого очень похожи по своимъ реакціямъ на обыкновенные первичные амины. Я показалъ это на специальномъ примѣрѣ эфира гликоколя, который легко соединяется съ хлорангидридами и ангидридами кислотъ, галоидными алкилами, изоціановыми эфирами, горчичными маслами, алдегидами, кетонами, сѣроуглеродомъ и фосгеномъ. Болѣе подробному изслѣдованію подверглись его соединенія съ ацетоуксуснымъ эфиромъ, ацетилацетономъ, ацетонилацетономъ, фениловымъ горчичнымъ масломъ, фосгеномъ и сѣроуглеродомъ <sup>3)</sup>.

Особенно интересной реакціей эфировъ является ихъ превращеніе въ дикетопиперазины, впервые наблюдавшееся Курціусомъ на эфирѣ гликоколя. Здѣсь оно происходитъ въ концентрированномъ водномъ растворѣ при обыкновенной температурѣ. Иначе ведутъ себя гомологи: холодная вода, хотя и очень медленно, обмываетъ главную порцію, превращая ее въ аминокислоту; но если, взявъ эфиры въ чистомъ состояніи, оставить ихъ стоять на нѣсколько недѣль или мѣсяцевъ, они отчасти превращаются въ дикетопиперазинъ. Гораздо скорѣе происходитъ эта реакція при нагреваніи до  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$ . На этомъ я основалъ и удобный и продуктивный методъ приготовленія дикетопиперазиновъ аланина,  $\alpha$ -аминомасляной кислоты, лейцина,  $\alpha$ -амино-н-капроновой кислоты, фенилаланина и тирозина <sup>4)</sup>. Нѣсколько труднѣе вести реакцію съ диэтиловымъ эфиромъ аспарагиновой кислоты. Здѣсь она лучше всего удастся при продолжительномъ кипяченіи при 15 мм. давленія и въ присутствіи небольшого количества хлористаго цинка, но и тогда выходъ не превышаетъ 15% теоретическаго <sup>5)</sup>.

Слѣдуетъ замѣтить, что метиловые эфиры гораздо легче превращаются въ дикетопиперазины, чѣмъ этиловые <sup>6)</sup>.

При глутаминовой кислотѣ этого процесса до сихъ поръ не наблюдали, такъ какъ ея эфиръ обладаетъ слишкомъ большою склонностью переходить въ эфиръ пирролидинкарбоновой кислоты.

Наконецъ, стоитъ упомянуть о взаимодействіи между эфирами и амміа-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34, 437 и сл. (1901).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 36, 28 (1903).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 34, 437 и сл. (1901).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 34, 442 и сл. (1901).

<sup>5)</sup> E. Fischer u. E. König, Berl. Ber. 37, 4601 (1904).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 39, 455 (1906).

<sup>7)</sup> E. Fischer u. E. König, Berl. Ber. 37, 4599 (1904).



комъ. Чистый жидкій амміакъ образуетъ при обыкновенной температурѣ. главнымъ образомъ, амидъ: такимъ образомъ удалось приготовить даже очень чувствительные амиды, напр. до сихъ поръ неизвѣстный амидъ аспарагиновой кислоты. Но въ спиртовомъ растворѣ амміакъ даетъ иногда и дикетопиперазины: такъ, съ диэтиловымъ эфиромъ аспарагиновой кислоты исключительно образуется принадлежащій къ этому классу аспарагинимидъ.

### Хлорангидриды аминокислотъ и ихъ ацетильныя производныя.

Съ того времени, какъ я сталъ работать надъ проблемой сочетанія аминокислотъ на подобіе пептидовъ, мнѣ казалось особенно желательнымъ получить ихъ истинные хлорангидриды, которые заключали бы вмѣсто карбоксила группу  $\text{COCl}$ . Нѣсколько попытокъ кончились неудачно, потому что не было подходящаго растворителя для аминокислотъ и хлористаго фосфора. Лишь благодаря опыту, который я приобрѣлъ, работая съ кислотными производными, я вышелъ на правильный путь.

Первый успѣшный результатъ я получилъ, дѣйствуя хлористымъ тіонилъ на карбэтоксильныя производныя глицилглицина <sup>1)</sup>, а позднѣе и гликокола <sup>2)</sup>. Хотя реакція протекаетъ далеко не гладко и вслѣдствіе этого даетъ лишь нечистые продукты, однако ее удалось распространить и на нѣкоторыя другія кислотныя соединенія, наприм. на  $\beta$ -нафталинсульфоглицинъ и  $\beta$ -нафталинсульфо- $\alpha$ -аланинъ <sup>3)</sup>. Въ другихъ случаяхъ, наоборотъ, она не удавалась, такъ какъ хлористый тіонилъ дѣйствуетъ лишь при высокой температурѣ, когда нѣкоторые хлорангидриды уже разлагаются. Я получилъ лучшіе результаты, замѣнивъ хлористый тіонилъ пятихлористымъ фосфоромъ и взявъ въ качествѣ растворителя хлористый ацетилъ. Такимъ образомъ мнѣ удалось хлорировать сперва бромизокапронилглицинъ <sup>4)</sup>, потомъ бромизокапронилглицилглицинъ, а также гиппуровую кислоту. Всѣ эти продукты, какъ я подробно изложу ниже, могутъ служить для полученія полипептидовъ или ихъ кислотныхъ производныхъ <sup>5)</sup>.

Послѣднимъ успѣхомъ въ этомъ длинномъ рядѣ опытовъ было наконецъ полученіе самихъ хлорангидридовъ аминокислотъ, образующихся при реакціи въ видѣ хлористоводородныхъ солей. Строеніе этихъ тѣлъ я выразилъ общей формулой



полагая, что съ помощью ея можно проще всего представить ихъ образованіе и ихъ превращенія.

До сихъ поръ я примѣнялъ этотъ способъ только къ моноаминомонокарбоновымъ кислотамъ, и здѣсь онъ приводилъ къ цѣли во всѣхъ безъ исклю-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 36, 2099 (1903).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 36, 2109 (1903).

<sup>3)</sup> E. Fischer. u. Bergell, Berl. Ber. 36, 2594 (1903).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 37, 3070 (1904).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 38, 605 (1905).

ченія случаяхъ. Операція состоитъ во взбалтываніи тонко измельченной аминокислоты съ 10—15 частями хлористаго ацетила и вычисленнымъ количествомъ пятихлористаго фосфора при  $0^{\circ}$ — $20^{\circ}$ . При этомъ аминокислота постепенно исчезаетъ и вмѣсто нея появляется трудно растворимая хлористоводородная соль ея хлорангидрида. При нѣкоторыхъ аминокислотахъ, именно при гликоколѣ, реакція требовала особыхъ приготовленій: аминокислоту нужно было осаждать спиртомъ изъ крѣпкаго воднаго раствора и потомъ, разумѣется, хорошенько высушить. Съ такимъ матеріаломъ удавалось вести хлорированіе настолько хорошо, что содержаніе хлора въ продуктѣ было близко къ теоретическому.

Совершенно иной результатъ получается, если употреблять гликоколь, кристаллизованный изъ воды, хотя бы очень тонко измельченный и тщательно высушенный: тогда вовсе не образуется солянокислаго хлористаго глицила. Причина этой удивительной разницы еще не выяснена <sup>1)</sup>. До настоящаго времени анализованы хлоропроизводныя гликоколя, *dl*- и *d*-аланина, *dl*-аминомасляной кислоты, *dl*-лейцина и *dl*-фенилаланина.

Больше было затрудненій при диамино-и оксиаминокислотахъ, гдѣ образуются фосфоръ-содержащіе побочные продукты, сильно затрудняющіе выдѣленіе настоящихъ хлоридовъ. Опыты съ аспарагиновой и глутаминовой кислотами тоже еще не закончены. Тѣмъ не менѣе, открытіе этихъ галоидопроизводныхъ аминокислотъ является большимъ шагомъ впередъ въ дѣлѣ синтеза многихъ ихъ производныхъ, въ особенности полипептидовъ: вѣдь легко понять, что эти продукты такъ-же способны къ реакціямъ, какъ и обыкновенные хлорангидриды. Вслѣдствіе этого и распознаваніе ихъ не представляетъ трудностей: стоитъ лишь облить ихъ холоднымъ спиртомъ, чтобы сейчасъ же наблюдать сильное разогрѣваніе, раствореніе и образованіе хлористоводородной соли эфира аминокислоты.

### Распознаваніе и отдѣленіе аминокислотъ.

Извѣстныя до сихъ поръ  $\alpha$ -амино-и оксиаминокислоты представляютъ собою въ чистомъ состояніи хорошо кристаллизующіяся вещества, которыя не трудно анализовать. Не смотря на это, благодаря отсутствію рѣзкой точки плавленія, идентифицированіе малыхъ количествъ не такъ просто, особенно когда рѣчь идетъ о различеніи изомеровъ. Задача можетъ оказаться необыкновенно трудной, когда приходится имѣть дѣло со сложными смѣсями, особенно если онѣ еще загрязнены посторонними веществами, наприм. неорганическими солями и т. п.

Раньше для раздѣленія такихъ смѣсей нужно было пользоваться кристаллизацией изъ водныхъ или водно-спиртовыхъ растворовъ, и всякому, кто занимался такого рода опытами, приходилось жаловаться на несовершенство и неточность способа. На этомъ основаніи я предложилъ пользоваться для выдѣленія и отдѣленія эфирами. Объ этомъ способѣ я скажу подробнѣе ниже, при описаніи протеиновъ. Перегонка эфировъ представляетъ большое преимущество въ томъ отношеніи, что при помощи ея можно легко удалить всѣ неорганическія вещества, а также аминокислоты сложнаго состава, какъ

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 38, 2917 (1905).



наприм. диаминоокислоты, высокомолекулярныя оксиаминокислоты, равно какъ продукты полипептиднаго характера.

Далѣе, путемъ фракціонированной перегонки можно достигнуть довольно хорошаго отдѣленія эфировъ, которое можно еще улучшить, пользуясь различной растворимостью эфировъ въ водѣ, эфирѣ и петролейномъ эфирѣ.

Итакъ, обратно полученныя изъ эфировъ аминокислоты бывають уже относительно чисты; пользуясь спеціальными методами, ихъ можно обратить въ производныя, легко поддающіяся опредѣленію. Въ качествѣ таковыхъ я съ успѣхомъ пользовался въ нѣкоторыхъ случаяхъ соединеніями фенилизотиановаго эфира и происходящими отсюда гидантоинами. Въ другихъ случаяхъ соединенія  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты служатъ еще лучшую службу. Само собою разумѣется, что вмѣстѣ съ этимъ нужно пользоваться и мѣдными соединеніями, къ которымъ часто прибѣгали раньше.

Изъ болѣе извѣстныхъ аминокислотъ только одна—пролинъ—легко растворима въ абсолютномъ спиртѣ. Этимъ путемъ ее сравнительно легко можно отдѣлить отъ родственныхъ ей веществъ.

Соединеніями изотиановаго эфира и нафталинсульфоновой кислоты часто можно пользоваться для выдѣленія аминокислотъ изъ водныхъ растворовъ, загрязненныхъ другими веществами. Если приходится имѣть дѣло съ очень разбавленными растворами, какъ моча, нужно отдать предпочтеніе нафталинсульфосоединеніямъ, благодаря ихъ малой растворимости. Не будь этого средства, было бы очень трудно и при наличности эфирнаго метода найти серіянъ среди продуктовъ распада нѣкоторыхъ протеиновъ.

Какъ извѣстно, важнѣйшимъ средствомъ для отдѣленія диаминоокислотъ является осажденіе ихъ фосфорновольфрамовой кислотой, но, на основаніи моего опыта, при пользованіи этимъ методомъ нужно принимать извѣстныя мѣры предосторожности. Фосфоръ-вольфраматы моноаминокислотъ, наприм. гликоколя и аланина, во всякомъ случаѣ не такъ растворимы, какъ обыкновенно думаютъ. Я нашелъ, что граница разбавленія (5%), найденная Э. Шульце и Винтерштейномъ<sup>1)</sup>, перестаетъ быть дѣйствительной, если растворы нѣкоторое время постоятъ, какъ это неизбѣжно бываетъ при большихъ осажденіяхъ и фильтрованіяхъ. Уже 2-хъ процентный растворъ гликоколя и аланина, содержащій кромѣ того 10% сѣрной кислоты, даетъ съ очень концентрированнымъ растворомъ фосфорновольфрамовой кислоты послѣ долгаго стоянія кристаллическій осадокъ, количество котораго, конечно, довольно мало.

Не малая, наконецъ, опасность заключается въ томъ, что осаждающіеся фосферъ-вольфраматы диаминосоединеній могутъ увлекать съ собою моноаминокислоты; въ заключеніе нужно упомянуть, что промываніе осадковъ во время большихъ операцій не такъ ужъ легко.

Поэтому я считаю цѣлесообразнымъ всегда отжимать осадокъ отъ фосфорновольфрамовой кислоты подъ прессомъ<sup>2)</sup>, потомъ растереть его съ водою и снова повторить фильтрованіе и прессованіе. Далѣе, для полнаго удаленія моноаминокислотъ рекомендуется разложить осадокъ баритомъ и повторить осажденіе фосфорновольфрамовой кислотой въ освобожденномъ отъ барита

<sup>1)</sup> Z. f. physiolog. Ch. 33, 574 (1901).

<sup>2)</sup> E. Fischer u. E. Abderhalden, Z. f. physiolog. Ch. 39, 88 (1903).



растворѣ. Что при этомъ теряется часть диаминокислотъ, благодаря ихъ растворимости—этого избѣжать нельзя, но такая потеря имѣетъ значеніе лишь при количественныхъ опытахъ.

Для лизина, аргинина и гистидина, кромѣ осажденія фосфорновольфрамовой кислотой, мы располагаемъ превосходными методами выдѣленія, разработанными Косселемъ и его учениками. Къ нимъ я ничего не имѣю прибавить. Иначе обстоятъ дѣло съ открытыми въ послѣднее время веществами, которыя осаждаются фосфорновольфрамовой кислотой, наприм. съ найденною Абдергальденомъ и мною въ казеинѣ диаминотриоксидекановой кислотой, которая вѣроятно идентична съ казеиновой кислотой Скраупа, но имѣетъ установленную нами формулу. Хотя она очень легко осаждается фосфорновольфрамовой кислотой, но не при тѣхъ разбавленіяхъ, при которыхъ еще осаждаются аргининъ и лизинъ. Подобныя же, до сихъ поръ не выдѣленныя въ чистомъ состояніи тѣла, по моимъ опытамъ, находятся въ еще большемъ количествѣ среди продуктовъ гидролитическаго расщепленія казеина и другихъ протеиновъ.

Болѣе спеціальныя методы открытія отдѣльныхъ аминокислотъ приведены въ слѣдующемъ перечнѣ, куда въ формѣ краткаго регистра занесены всѣ наблюденія, сдѣланныя мною и членами здѣшняго института по поводу приготовленія, свойствъ и производныхъ этихъ веществъ. Краткости ради, въ литературныхъ ссылкахъ «Berichte» обозначены буквой «В», «Liebig's Annalen» — буквой «А» и «Zeitschrift für physiologische Chemie» — буквой «Z».

**Гликоколь.** Приготовленіе этиловаго эфира изъ хлористоводородной соли при помощи щелочи и поташа (В. 34, 436). Приведенная тамъ температура кипѣнія эфира ( $43^{\circ}$ — $44^{\circ}$  при 11 мм. давленія) слишкомъ низка. Позднѣе, у анализоваго препарата, ее наблюдали при  $51,5^{\circ}$ — $52,5^{\circ}$  подъ давленіемъ 10 мм.; такимъ образомъ, къ удивленію, она лежитъ нѣсколько выше, чѣмъ температура кипѣнія аланина ( $48,5^{\circ}$  при 10—11 мм.). Соединеніе эфира съ ацетоуксуснымъ эфиромъ, ацетиль-ацетономъ, ацетонилацетономъ, фениловымъ горчичнымъ масломъ, фосгеномъ и сѣроуглеродомъ (В. 34, 437 и сл.). Качественное открытіе при помощи хлористоводородной соли этиловаго эфира (Z. 33, 156). Выдѣленіе и количественное опредѣленіе хлористоводородной соли эфира гликоколя (Z. 33, 183 и 35, 230; далѣе 35, 72).  $\beta$ -Нафталинсульфоглицинъ (В. 35, 3779).  $\gamma$ -Фенилгидантоинъ изъ гликоля (В. 33, 2394). Солянокислый хлористый глицилъ (В. 38, 2915). Гиппуровая кислота, нерасщепляемость алкалоидами (В. 32, 2470). Хлористый гиппурилъ (В. 38, 612). О многочисленныхъ соединеніяхъ гликоколя съ галогидъ-содержащими кислотными остатками будетъ сказано ниже, при полипептидахъ.

**Саркозинъ.** Этиловый эфиръ (В. 34, 452).

**Аланинъ.** Расщепленіе рацемическаго тѣла на оптическіе компоненты, описаніе послѣднихъ; далѣе полученіе *dl*-, *d*- и *l*-бензоилаланина (В. 32, 2454 и сл.). Этиловый эфиръ и его превращеніе въ лактимидъ или диметилдикетопиперазинъ (В. 34, 442). Выдѣленіе аланина по эфирному методу (Z. 33, 157 и 184). Превращеніе *d*-аланина въ *d*-молочную кислоту (Z. 33, 190). Приготовленіе *d*-аланина изъ шелка (В. 39, 462).  $\beta$ -Нафталинсульфопроизводное *d*-аланина и рацемическаго аланина (В. 35, 3781). Соляно-

кислый хлористый аланиль (В. 38, 618 и 2917). Карбэтоксилаланиль съ эфиромъ, амидомъ и хлоридомъ (А. 340, 137 и сл.).

$\alpha$ -Аминомасляная кислота. Приготовление, бензоил- и бензолсульфопроизводное; далѣе расщепленіе на оба оптическихъ компонента и ихъ свойства (В. 33, 2387 и сл.). Этиловый эфиръ и его превращеніе въ соответствующій diketопиперазинъ (В. 34, 443).

$\alpha$ -Аминоизовалеріановая кислота. Приготовление рацемического тѣла съ этиловымъ эфиромъ, бензоильнымъ и фенилизотиановымъ производнымъ; далѣе производныя  $\alpha$ -амино-*н*-валеріановой кислоты,  $\alpha$ -аминометилэтилуксусной кислоты и  $\beta$ -аминоизовалеріановой кислоты (В. 35, 400). Нахожденіе дѣятельной аминоизовалеріановой кислоты въ казеинѣ (Z. 33, 157) и въ рогѣ (Z. 36, 469).

Лейцинъ. а) Рацемическое тѣло. Приготовление, бензоильное, бензолсульфо- и фенилизотиановое соединеніе; далѣе расщепленіе на оптическіе компоненты (В. 33, 2370 и сл.). Превращеніе въ фенилизобутилгидантинъ (В. 33, 2395). Этиловый эфиръ и его превращеніе въ лейцинимидъ; далѣе ацетильное производное (В. 34, 449). Солянокислый хлористый лейциль (В. 38, 615).  $\beta$ -Нафталинсульфопроизводное (В. 35, 3782).

б) *l*-Лейцинъ (естественный). Синтетическое приготовленіе изъ рацемического тѣла при помощи бензоильнаго (В. 33, 2378), или формильнаго соединенія (В. 38, 3997), или этиловаго эфира (Warburg, В. 38, 187). Оптическія свойства (В. 33, 2379 и В. 38, 4003 сл.). Бензоильное производное (В. 33, 2377). Этиловый эфиръ (34, 445).  $\beta$ -Нафталинсульфопроизводное (В. 35, 3783).

д-Лейцинъ. Приготовление изъ рацемического тѣла при помощи бензоильнаго соединенія (В. 33, 2375), при помощи формильнаго соединенія (В. 38, 3997).

$\alpha$ -Амино-*н*-капроновая кислота. Бензоил- и бензолсульфосоединеніе (В. 33, 2382). Расщепленіе на оптическіе компоненты при помощи бензоильнаго соединенія (В. 34, 3764). Этиловый эфиръ (В. 34, 450).

Фенилаланинь. а) Рацемическое тѣло. Приготовление по способу Эрленмейера-младшаго; далѣе расщепленіе на оптическіе изомеры при помощи бензоильнаго соединенія (В. 33, 2383 и сл.). Приготовление изъ бензилмалоновой кислоты (В. 37, 3064). Этиловый эфиръ и его превращеніе въ diketопиперазинъ (В. 34, 450).  $\beta$ -Нафталинсульфопроизводное (В. 35, 3783). Солянокислый хлористый фенилаланиль (В. 38, 2918).

б) *d*-Фенилаланинь. Приготовление изъ рацемического тѣла. Оптическія свойства и соединеніе съ фенилизотиановымъ эфиромъ (В. 33, 2385). Превращеніе въ фенилбензилгидантинъ (В. 33, 2396).

с) *l*-Фенилаланинь. Выдѣленіе и открытіе при помощи эфирнаго метода среди продуктовъ расщепленія казеина (Z. 33, 171), фибрина шелка (Z. 33, 188) и оксигемоглобина (Z. 36, 273). Открытіе малыхъ количествъ путемъ образованія фенилоуксуснаго алдегида при кипяченіи съ бихроматомъ и сѣрной кислотой (Z. 33, 174).

$\gamma$ -Фениль- $\alpha$ -аминомасляная кислота. Синтезъ изъ фенилэтилмалоновой кислоты и свойства (В. 39, 355).

Тирозинъ. Приготовление рацемического бензоилтирозина по методу



Эрленмейера-младшего и расщепление его на оптические компоненты. Дальше синтезъ естественнаго *l*-тирозина, а также *d*-тирозина, и ихъ оптическія свойства (В. 32, 3638). Дибензойльное производное *l*-тирозина (В. 32, 2454). Получение *l*-тирозина изъ фибрина шелка (Z. 33, 181). Этиловый эфиръ *l*-тирозина и его превращение въ соответствующій дикетопиперазинъ (В. 34, 451).

Аспарагиновая кислота. Расщепление рацемическаго тѣла на оптическіе компоненты при помощи бензойнаго соединенія; далье бензоилирование и оптическія свойства *l*-аспарагиновой кислоты (В. 32, 2459 и сл.). Диэтиловый эфиръ *l*-аспарагиновой кислоты (В. 34, 452). Приготовление того же эфира изъ аспарагина; далье его превращение въ диамидъ аспарагиновой кислоты, аспарагинъ и пиперазиновое производное (В. 37, 4599 и сл.).

Глутаминовая кислота. Расщепление рацемическаго тѣла на оптическіе компоненты при помощи бензойнаго производнаго (В. 32, 2464). Диэтиловый эфиръ *d*-глутаминовой кислоты (В. 34, 453). Приготовление *d*-глутаминовой кислоты изъ казеина (Z. 33, 153).

Пролинъ или пирролидинъ- $\alpha$ -карбоновая кислота. Новый синтезъ рацемическаго тѣла; его фенилизотиановое соединеніе и ангидридъ послѣдняго (В. 34, 458). Открытіе дѣятельнаго *l*-пролина въ продуктахъ расщепленія казеина соляной кислотой и выдѣленіе его по эфирному методу; фенилизотиановое соединеніе и его ангидридъ, рацемизированіе (Z. 33, 167). Образованіе дѣятельнаго и рацемическаго пролина при гидролизѣ казеина щелочью (Z. 35, 227). Образованіе *l*-пролина при расщепленіи казеина энзимами (Z. 40, 215). Практическое полученіе рацемическаго пролина изъ желатины (В. 37, 3072).

Оксипролинъ. Нахожденіе дѣятельной формы среди продуктовъ распада желатины, кристаллическая форма, вращательная способность, соединеніе съ фенилизотиановымъ эфиромъ и восстановленіе въ пролинъ (В. 35, 2660). Открытіе среди продуктовъ распада казеина (Z. 39, 156). Синтезъ двухъ недѣятельныхъ оксипирролидинкарбоновыхъ кислотъ (H. Leuchs, В. 38, 1937).

Серинъ. Синтезъ, соединеніе съ фенилизотиановымъ соединеніемъ, восстановленіе въ  $\alpha$ -аланинъ (В. 35, 3787). Открытіе среди продуктовъ распада фибрина шелка и оптическая недѣятельность (Z. 35, 221 и сл.). Я считаю вѣроятнымъ, что протеины содержатъ активную форму серина, которая, быть можетъ, плохо кристаллизуется и поэтому трудно выдѣлима. Согласно этому воззрѣнію, тотъ недѣятельный серинъ, который до сихъ поръ получали изъ протеиновъ, образуется изъ дѣятельной формы путемъ рацемизаціи. Поэтому было бы интересно разложить рацемическую форму на оптическіе компоненты, пользуясь бензойнымъ соединеніемъ.

Изосеринъ. Улучшенный способъ приготовленія, мѣдная соль, этиловый эфиръ, соединеніе съ изотиановымъ эфиромъ и восстановленіе въ  $\beta$ -аламинъ (В. 35, 3794 и сл.).

$\alpha$ -Амино- $\gamma$ -оксивалеріановая кислота Синтезъ. Лактонъ и его превращеніе въ полимерный ди- $\beta$ -оксипропилдикетопиперазинъ. Соединеніе съ изотиановымъ эфиромъ и восстановленіе въ  $\alpha$ -аминовалеріановую кислоту (В. 35, 3797).



Галагептозаминовая кислота. Синтезъ и мѣдная соль (В. 35, 3801).

Глюкозаминовая кислота. Синтезъ *l*- и *dl*-соединенія. Растворимость и вращательная способность активныхъ формъ (В. 35, 3802 и сл.). Синтезъ *d*-соединенія и получающагося изъ него при возстановленіи *d*-глюкозамина (В. 36, 24).

$\alpha$ ,  $\beta$ -Диаминопропионовая кислота. Метилловый эфиръ и его превращеніе въ дипептидъ (В. 38, 4173).

$\alpha$ ,  $\gamma$ -Диаминомасляная кислота. Синтезъ (В. 34, 2900).

$\alpha$ ,  $\delta$ -Диаминовалеріановая кислота или орнитинъ. Синтезъ рацемическаго тѣла и его бензоильныхъ соединеній (В. 34, 462 и сл.).

Второй довольно сходный синтезъ произвелъ потомъ Зеренсенъ (см. въ другомъ мѣстѣ). Далѣе онъ разложилъ по моему методу дибензоильное соединеніе на оптическіе компоненты, такъ что въ настоящее время уже осуществленъ синтезъ обоихъ дѣятельныхъ орнитиновъ и дѣятельнаго аргинина.

Диаминовалеріановая кислота (неизвѣстнаго строенія). Синтезъ изъ  $\beta$ -винилакриловой кислоты (В. 38, 3607).

$\alpha$ ,  $\epsilon$ -Диаминокапроновая кислота или лизинъ. Синтезъ рацемическаго тѣла, его монобензоильное и дибензоильное соединеніе и производное фенилизотиановаго эфира; далѣе рацемизированіе дѣятельнаго лизина (В. 35, 3772 и сл.). Метилловый эфиръ рацемическаго лизина и его превращеніе въ ангидридъ или дикетопиперазиновое производное (В. 38, 4173).

Диаминокапроновая кислота (неизвѣстнаго строенія). Приготовленіе изъ сорбиновой кислоты и свойства (В. 37, 2357 и сл.).

Аргининъ. Метилловый эфиръ и его конденсація. Практическій способъ полученія аргинина и эдестина (В. 38, 4186).

Гистидинъ. Выдѣленіе метиловаго эфира изъ хлористоводородной соли и его превращеніе въ ангидридъ (В. 38, 4184).

Цистинъ. Тожество протеиноваго цистина и цистина изъ мочевыхъ камней (Stein-Cystin). Оптическія свойства и диметилловый эфиръ (Z. 45, 405).

## II. Полипептиды.

Названіе «полипептиды» я предложилъ для продуктовъ, образующихся изъ аминокислотъ путемъ ихъ сдѣшленія на подобіе амидовъ. Простѣйшимъ представителемъ такихъ продуктовъ можетъ служить производное гликоколя, такъ называемый глицилглицинъ,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{COOH}$ . Смотря по числу содержащихся въ нихъ аминокислотъ, различаютъ ди-, три-, тетрапептиды и т. д. Съ одной стороны, такое обозначеніе сдѣлано по образцу номенклатуры углеводовъ, съ другой стороны — здѣсь употреблено старое слово «пептонъ», ибо я ждалъ съ самаго начала, и всѣ послѣдующія наблюденія еще болѣе убѣдили меня въ томъ, что эти искусственные продукты стоятъ въ очень близкомъ родствѣ съ естественными пептонами, другими словами, что пептоны, въ сущности, представляютъ собою до сихъ поръ не поддающуюся раздѣленію смѣсь полипептидовъ.

Вслѣдствіе глубокаго интереса, который вызываютъ эти отношенія синтетическихъ тѣлъ, я всячески старался въ теченіе послѣднихъ четырехъ лѣтъ сдѣлать методы ихъ синтеза (Aufbau) возможно болѣе разносторонними и производительными. При содѣйствіи моихъ многочисленныхъ сотрудниковъ мнѣ удалось получить солидный рядъ такихъ веществъ въ чистомъ состояніи.

Такъ какъ я считаю себя въ правѣ надѣяться, что эти опыты знаменуютъ собою начало синтеза въ области пептоновъ, мнѣ кажется нужнымъ снабдить ихъ сводку историческимъ очеркомъ прежнихъ опытовъ въ этой области. Въ началѣ его мнѣ хочется привести безъ измѣненія тѣ слова, которыя пять лѣтъ тому назадъ послужили мнѣ введеніемъ къ описанію перваго полипептида, глицилглицина.

«Мысль о соединеніи аминокислотъ, происходящихъ изъ протеиновыхъ веществъ путемъ гидролиза, черезъ ихъ ангидриды снова въ большіе комплексы уже съ давнихъ поръ служила предметомъ экспериментальныхъ работъ различныхъ изслѣдователей. Стоитъ лишь вспомнить объ ангидридахъ аспарагиновой кислоты Шаала <sup>1)</sup>, объ ихъ превращеніи, съ одной стороны, въ полиаспарагинмочевину Гримо <sup>2)</sup> и, съ другой стороны—о полиаспартовыхъ кислотахъ Г. Шиффа <sup>3)</sup>; вспомнимъ, далѣе, объ опытахъ Шюгценбергера <sup>4)</sup> надъ соединеніемъ различныхъ аминокислотъ (лейциновъ и лейциноновъ) съ мочевиной при нагреваніи съ фосфорнымъ ангидридомъ; о подобныхъ же наблюденіяхъ Лиліенфельда <sup>5)</sup> надъ дѣйствіемъ сѣрнокалиевой соли, муравьиного алдегида и другихъ конденсирующихъ средствъ на смѣсь эфировъ аминокислотъ и, наконецъ, о данныхъ Бальбіано и Фрасчатти <sup>6)</sup> насчетъ превращенія гликокола въ похожій на рогъ ангидридъ, при нагреваніи съ глицериномъ. Но всѣ описанные этими авторами продукты—аморфныя, трудно поддающіяся характеристикѣ вещества, о строеніи которыхъ можно сказать такъ же мало, какъ и о степени ихъ родства съ естественными протеиновыми веществами.

Желая достигнуть надежныхъ результатовъ въ этой трудной области, нужно сперва найти методъ, который позволялъ бы послѣдовательно, проходя поддающіяся опредѣленію промежуточные ступени, присоединять другъ къ другу на подобіе ангидридовъ молекулы разнообразныхъ аминокислотъ».

Въ то время, кромѣ названныхъ изслѣдователей, сдѣланнымъ аминокислотъ занимался еще Теодоръ Курціусъ, но въ большинствѣ своихъ опытовъ онъ пользовался, какъ однимъ изъ компонентовъ, не свободными аминокислотами, а ихъ бензоильными производными. Полученныя такимъ образомъ бензоильныя тѣла обладаютъ совсѣмъ иными свойствами, чѣмъ свободные полипептиды и имѣютъ поэтому лишь второстепенное значеніе въ химіи протеиновъ. Тѣмъ не менѣе мнѣ здѣсь хочется сказать и объ опытахъ Курціуса, историческій обзоръ которыхъ сдѣлалъ онъ самъ <sup>7)</sup>, потому что въ

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 157, 24 (1871).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. (2) 38, 64 (1882).

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 303, 183 (1898) и 307, 231 (1899).

<sup>4)</sup> Recherches sur la synthèse des matières albuminoïdes et protéiques. C. R. 108, 1407 (1888) и C. R. 112, 198 (1891).

<sup>5)</sup> Dubois' Archiv 1894, 383 и 555.

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 33, 2323 (1900) и 34, 1501 (1901).

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 70, 57 (1904).

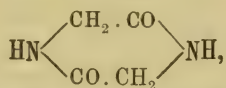


нихъ мы встрѣтимся съ кристаллическими веществами, поддающимися точному опредѣленію.

Уже въ 1882 году, дѣйствуя хлористымъ бензоиломъ на серебряную соль гликоколя, онъ получилъ кромѣ гиппуровой кислоты еще двѣ кислоты съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ, изъ которыхъ одну призналъ за гиппурида-мидоуксусную,  $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2COOH$ . Она, слѣдовательно, является бензоильнымъ соединеніемъ открытаго Фурно и мною глицилглицина.

Вторую, такъ называемую  $\gamma$ -кислоту, которая даетъ съ мѣдными солями въ щелочномъ растворѣ окрашиваніе, похожее на біуретовое, онъ вторично получилъ въ слѣдующемъ году при сплавленіи эфира гиппуровой кислоты съ гликоколемъ. Но лишь черезъ 21 годъ, послѣ того какъ я, тѣмъ временемъ, открылъ свободные полипептиды, Курціусу и Бенрату удалось установить истинный составъ соединенія, оказавшагося бензоилпентаглициламиноуксусной кислотой.

Правда, Курціусъ еще въ 1884 году указалъ на то, что при дѣйствіи серебряной соли гликоколя на хлористый бензоилъ «вмѣстѣ съ гиппуровой кислотой образуется рядъ кислотъ, въ которомъ каждый слѣдующій членъ содержитъ на одинъ гликоколь—  $H_2O = NHCH_2CO$  болѣе, чѣмъ предыдущій». Но это была скорѣе теоретическая концепція, чѣмъ экспериментальное приобрѣтеніе, такъ какъ ни для одного изъ этихъ высшихъ членовъ не былъ правильно опредѣленъ составъ. Другой рядъ опытовъ Курціуса, который, по моему мнѣнію, имѣетъ большее значеніе для главы о полипептидахъ, вытекаетъ изъ открытія имъ свободного эфира гликоколя. Совмѣстно съ Гебелемъ онъ нашелъ, что этотъ эфиръ въ водномъ растворѣ превращается въ глициновый ангидридъ,



который является простѣйшимъ представителемъ столь важныхъ въ химіи дипептидовъ дикетопиперазиновъ. Далѣе онъ наблюдалъ, что эфиръ гликоколя при храненіи образуетъ основаніе, дающее, подобно біурету, со щелочью и мѣдными солями красивое красное окрашиваніе и названное поэтому «біуретовымъ основаніемъ». Его данныя относительно состава и свойствъ соединенія, котораго въ то время онъ не имѣлъ въ чистомъ видѣ, впоследствии, разумѣется, пришлось измѣнить.

Въ 1901 году Э. Фурно и я <sup>1)</sup>, расщепляя глициновый ангидридъ кислотами, нашли первый и простѣйшій полипептидъ, вышеупомянутый глицилглицинъ, вмѣстѣ съ его эфиромъ и фенилизотиановымъ соединеніемъ, а также карбэтоксильнымъ и карбамиднымъ производнымъ его эфира. Поль-года спустя я могъ доказать, что работая съ карбэтоксилглицилглициномъ, можно ввести въ молекулу еще третью аминокислоту, если нагрѣвать его эфиръ съ эфиромъ лейцина. При этомъ выдѣляется спиртъ и образуется карбэтоксилглицилглициллейциновый эфиръ  $C_2H_5CO_2 \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(C_4H_9) \cdot CO_2C_2H_5$ .

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34, 2868 (1901).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 35, 1095 (1902).



Въ той же статьѣ описанъ другой дипептидъ, лейциллейцинъ, полученный изъ известнаго болѣе 50-ти лѣтъ лейцинимида нагрѣваніемъ съ концентрированной бромистоводородной кислотой.

Нѣсколько мѣсяцевъ спустя появилась предварительная замѣтка Курціуса о новомъ синтезѣ гиппурилглицина изъ гиппургилазида и гликоколя и о пригодности этого метода для удлиненія цѣпи глицина, причемъ въ видѣ конечнаго продукта получается бензоилпентаглициламидоуксусная кислота  $C_6H_5CO \cdot (NHCH_2CO)_4 \cdot NHCH_2COOH$  <sup>1)</sup>.

Въ 1903 году, отчасти совмѣстно съ Отто, мнѣ впервые удалось при производныхъ гликоколя превратить карбоксиль въ группу  $COCl$  (Säurechloridgruppe), слабо нагрѣвая карбэтоксилглицинъ съ хлористымъ тioniомъ. Хотя образующагося при этомъ хлористаго карбэтоксилглицина нельзя было получить въ аналитически-чистомъ состояніи, зато его легко удавалось ввести въ сочетаніе съ эфиромъ глицина или аланина и, обмыливая первоначально образующійся эфиръ, можно было выдѣлить карбэтоксилглицилглицинъ и карбэтоксилглицилаланинъ.

Хлорированіе хлористымъ тioniомъ примѣнялось еще при карбэтоксильныхъ производныхъ глицилглицина и диглицилглицина; затѣмъ путемъ сочетанія хлорангидридовъ съ эфиромъ глицина, былъ полученъ въ видѣ конечнаго продукта эфиръ карбэтоксилтриглицилглицина, давшій при обмыливаніи триглицилглицинкарбоновую кислоту <sup>2)</sup>:  $HO_2C \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H$ .

Это и подобныя ему соединенія уже ближе, чѣмъ бензоильныя производныя Курціуса, подходили къ свободнымъ полипептидамъ, отличаясь отъ нихъ лишь однимъ лишнимъ карбоксилемъ. Мы думали, что этотъ карбоксиль удастся отщепить въ видѣ углекислоты, какъ того можно было ожидать по аналогіи со свойствами карбаминовой кислоты и подобныхъ соединеній; но, къ сожалѣнію, эта надежда не оправдалась. Поэтому я, совмѣстно съ Отто <sup>3)</sup>, избралъ другой путь для полученія свободныхъ полипептидовъ.

Мы сперва скомбинировали эфиръ глицилглицина съ хлористымъ хлор-ацетилемъ и полученный обмыливаніемъ образующагося при этомъ эфира хлор-ацетилглицилглицинъ превратили, нагрѣвая съ амміакомъ, въ диглицилглицинъ:  $NH_2 \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Этотъ способъ оказался впоследствии очень плодотворнымъ: съ помощью его можно получать самые разнообразныя ди-, три-, тетра- и нѣкоторые пентапептиды.

Тѣмъ временемъ Курціусъ снова сталъ изучать біуретовое основаніе. Шварцшильдъ, изслѣдовавшій его отношеніе къ трипсину, думалъ, что его нужно считать этиловымъ эфиромъ гептапептида, т. е. гексаглицилглициномъ. И только Курціусъ <sup>5)</sup> въ 1904 году правильно опредѣлилъ его составъ и строеніе, убѣдительно доказавъ, что это этиловый эфиръ триглицилглицина. Вскорѣ послѣ того я могъ подтвердить этотъ выводъ, такъ какъ полученный мною совсѣмъ другимъ путемъ триглицилглицинъ давалъ при

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 3226 (1902).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 36, 2094, 2106 (1903).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 36, 2106 (1903).

<sup>4)</sup> Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathologie 4, 155 (1903).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 37, 1284 (1904).

этеификаціи то-же соединеніе или его бензоильное производство <sup>1)</sup>. Курціу съ упоминаетъ о наблюденіи своего сотрудника Гумлиха надъ интереснымъ измѣненіемъ, которому подвергается свободный эфиръ: подобно эфиру глицина онъ переходитъ при этомъ въ ангидридъ <sup>2)</sup>, который, точно такъ-же, какъ это наблюдалъ я и Фурио при глициновомъ ангидридѣ, расщепляется соляной кислотою и долженъ при этомъ давать октопептидъ глицина.

Другое теченіе реакціи я наблюдалъ въ началѣ 1906 года при метиловомъ эфирѣ диглицилглицина: здѣсь образуется метиловый эфиръ пентаглицилглицина, изъ котораго обмыливаніемъ легко получить гексапептидъ <sup>3)</sup>.

Наконецъ лѣтомъ 1904 года Теодоръ Курціусъ подробно описалъ свои синтезы бензоильныхъ производныхъ полипептидовъ въ рядѣ статей <sup>4)</sup> подъ общимъ заглавіемъ «Сдѣленіе амидокислотъ». Онѣ обнимаютъ собою производныя гликоля, аланина, изосерина, аспарагиновой и  $\beta$ -аминоасляной кислоты. Для синтеза постоянно примѣнялся азидный методъ. Хотя въ этихъ статьяхъ приведено еще много интересныхъ наблюденій, особенно надъ превращеніями азидовъ, однако я могу не касаться далѣе ихъ содержанія, такъ какъ всѣ пункты, имѣющіе отношеніе къ моимъ опытамъ, уже упомянуты.

Приблизительно въ то-же время я нашелъ <sup>5)</sup>, что бромизокапронилглицинъ можно превратить въ его хлорангидридъ съ помощью пятихлористаго фосфора, употребляя въ качествѣ растворителя хлористый ацетиль, и что комбинація такихъ хлористыхъ тѣлъ съ эфирами аминокислотъ открываетъ возможность новаго синтеза полипептидовъ. Разработка этихъ наблюденій привела меня въ 1905 году къ открытію хлорангидридовъ самихъ аминокислотъ, а слѣдствіемъ этого былъ новый методъ синтеза (Aufbau) полипептидовъ, особенно важный по своимъ приложеніямъ къ оптически-дѣятельнымъ веществамъ <sup>6)</sup>.

### Синтетическіе методы.

Старѣйшій дипептидъ, глицилглицинъ, былъ впервые полученъ изъ глициноваго ангидрида; еще теперь нѣкоторые дипептиды легче всего получить изъ 2,5-дикетопиперазиновъ <sup>7)</sup>; поэтому мнѣ хочется сперва изложить способы образованія послѣднихъ, причемъ я тутъ же сошлюсь на данный мною ранѣе историческій очеркъ ихъ открытія <sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 2504 (1904).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 1300 (1904).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 39, 453 (1906).

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 70, 57 и слл. (1904).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 37, 3070 (1904).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 38, 605 (1905).

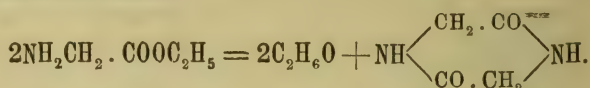
<sup>7)</sup> Это названіе, первоначально введенное К. А. Бишофомъ, а также Абенусомъ и Видманомъ (Berl. Ber. 21, 1257 и 1662 (1888)), было потомъ измѣнено въ «диаципиперазинъ». Послѣднимъ пользовался и я до тѣхъ поръ, пока А. Гантчшъ снова предложилъ названія «дикетопиперазинъ», желая сохранить приставку «аси» для другой цѣли (Berl. Ber. 38, 998 (1905)). Хотя въ правильности этого можно сомнѣваться, и было бы, можетъ быть, лучше употреблять Кекулевское выраженіе «диоксо», какъ сообщили мнѣ частнымъ образомъ г. П. Якобсонъ, однако я предпочитаю, пока что, не дѣлать больше никакихъ измѣненій, потому что это всегда вноситъ нѣкоторую путаницу.

<sup>8)</sup> Berl. Ber. 34, 435 (1901).



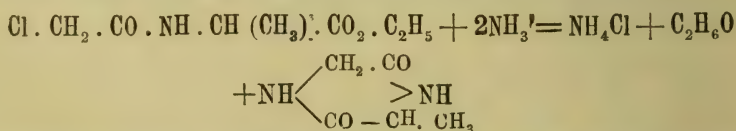
Старѣйшій членъ класса есть такъ называемый лейцинимидъ, который впервые наблюдалъ Бонпп<sup>1)</sup> въ 1849 году; позднѣе его получили искусственно изъ лейцина, нагрѣваніемъ въ струѣ углекислоты<sup>2)</sup> или хлористаго водорода<sup>3)</sup>. По тому-же способу были приготовлены ангидриды фенилгликоля, фенилаланина и саркозина. Что касается многочисленныхъ 2,5 дикетопиперазиновъ съ двумя ароматическими радикалами, связанными съ азотомъ, которые различными способами получали О. Видманъ, К. А. Бишофъ и его сотрудники—за свѣдѣніями о нихъ я отсылаю къ учебникамъ<sup>4)</sup>, такъ какъ эти соединенія не важны для изученія протеиновъ.

Другой важный способъ образованія нашли Курціусъ и Гебель при этиловомъ эфирѣ гликоля: послѣдній въ водномъ растворѣ большей частью превращается въ ангидридъ:



При болѣе богатыхъ углеродомъ аминокислотахъ, реакція въ водномъ растворѣ не происходитъ, или замѣтна только въ очень слабой степени; но, какъ я нашелъ<sup>5)</sup>, она идетъ очень медленно при храненіи и довольно скоро при нагрѣваніи кислотъ до 150°—180°. Способъ можно очень рекомендовать для приготовленія дикетопиперазиновъ аланина, аминокислоты, лейцина, α-амино-н-капроновой кислоты, фенилаланина и тирозина. При метиловыхъ эфирахъ гистидина и лизина<sup>6)</sup> тотъ же процессъ скоро протекаетъ уже при 100°; медленно происходитъ онъ при 100° и при метиловомъ эфирѣ d-аланина; съ небольшимъ измѣненіемъ имъ можно пользоваться при диэтиловомъ эфирѣ аспарагиновой кислоты<sup>7)</sup>; напротивъ того, онъ не годится для эфировъ глутаминовой кислоты, потому что они слишкомъ легко переходятъ въ пирролидонкарбоновые эфиры.

Третій методъ, съ очень гладкимъ теченіемъ реакціи и поэтому во многихъ случаяхъ примѣнимый для практическаго полученія, основанъ на взаимодействіи между амміакомъ и эфирами аминокислотъ, заключающими кислотный остатокъ съ галондомъ въ α-положеніи. Методъ былъ найденъ<sup>8)</sup> при эфирѣ хлорацетилаланина и далъ первый смѣшанный дикетопиперазинъ:



Доказательствомъ того, что эта реакція происходитъ и въ болѣе слож-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 69, 28 (1849).

<sup>2)</sup> Hesse und Limpricht, Lieb. Ann. 116, 201 (1860).

<sup>3)</sup> Kohler, Lieb. Ann. 134, 367 (1865).

<sup>4)</sup> Напримѣръ «Chemie der 6-gliedrigen, heterocyclischen Systeme» von Brühl, Hjelt und Aschan, стр. 1043.

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 34, 435 (1901).

<sup>6)</sup> E. Fischer. u. V. Suzuki, Berl. Ber. 38, 4173 (1905).

<sup>7)</sup> E. Fischer und E. Königs, Berl. Ber. 37, 4601 (1904).

<sup>8)</sup> E. Fischer und E. Otto, Berl. Ber. 36, 2112 (1903).



ныхъ случаяхъ, является довольно гладкое превращеніе эфира хлорацетиласпарагиновой кислоты въ эфиръ ангидроглициласпарагиновой кислоты и ангидроглициласпарагинъ <sup>1)</sup>).

По всей вѣроятности, въ качествѣ промежуточнаго продукта образуется эфиръ дипептида, который при дальнѣйшемъ дѣйствіи спиртового амміака превращается въ дикетопиперазинъ.

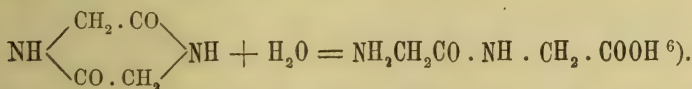
Наблюденія, сдѣланныя сперва при эфирѣ глицилглицина <sup>2)</sup>, а потомъ во многихъ другихъ случаяхъ, показали, что этотъ послѣдній процессъ происходитъ дѣйствительно очень легко и важенъ потому, что на немъ основано отдѣленіе дипептидовъ отъ высшихъ полипептидовъ. Въ связи съ этимъ находится образованіе дикетопиперазиновъ путемъ отнятія элементовъ воды (Anhydrisirung) отъ самихъ дипептидовъ, которое въ вѣкоторыхъ случаяхъ очень гладко происходитъ при сплавленіи <sup>3)</sup>).

Очень своеобразное образованіе дикетопиперазиновъ наблюдали при  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -оксивалериановой кислотѣ <sup>4)</sup>: ея маслообразный лактонъ превращается уже при обыкновенной температурѣ, путемъ перегруппировки и полимеризаціи, въ твердое пиперазиновое производное. Подобный процессъ найдутъ, вѣроятно, и при другихъ  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -оксикислотахъ.

Наконецъ мыѣ остается упомянуть объ одномъ болѣе сложномъ способѣ образованія дипептидовъ. При полученіи диглицилглицина и триглицилглицина изъ соотвѣтствующихъ хлорацетильныхъ тѣлъ наблюдали, въ качествѣ побочнаго продукта, образованіе небольшого количества глициноваго ангидрида <sup>5)</sup>. Здѣсь, слѣдовательно, происходитъ въ незначительной степени гидролитическій разрывъ глициновой цѣпи.

### Образованіе дипептидовъ изъ 2,5-дикетопиперазиновъ.

Эту реакцію впервые наблюдали при глициновомъ ангидридѣ; какъ уже не разъ было сказано, она привела къ открытію перваго дипептида—глицилглицина. Процессъ отвѣчаетъ равенству:



Раньше реакцію вызывали <sup>7)</sup> непродолжительнымъ нагрѣваніемъ съ крѣп-

<sup>1)</sup> E. Fischer und E. Königs, Berl. Ber. 37, 4589 (1904).

<sup>2)</sup> E. Fischer und E. Fourneau, Berl. Ber. 34, 2873 (1901).

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 340, 126 и слл. (1905).

<sup>4)</sup> E. Fischer und H. Leuchs, Berl. Ber. 35, 3798 (1902).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 37, 2501 и слл. (1904).

<sup>6)</sup> При ароматическихъ производныхъ дикетопиперазина, наприм. дитолльномъ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , такая же реакція была описана П. В. Абениусомъ и О. Видманомъ еще въ 1888 г. (Berl. Ber. 21 1662 (1888)). Но никто не подумалъ перенести ее на жирныя соединенія, у которыхъ, конечно, не только внѣшнія свойства, но и условія химическихъ реакцій (Affinitätsverhältnisse) существенно иныя.

<sup>7)</sup> E. Fischer und E. Fourneau, Berl. Ber. 34, 2869 (1901).

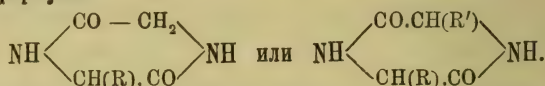
кой соляной кислотой, причемъ образуется хлористоводородная соль дипептида, кристаллизующаяся при сильномъ охлажденіи. Если вмѣсто воднаго раствора употреблять спиртовый растворъ соляной кислоты, образуется хлористоводородная соль эфира глицилглицина. При гомологахъ глицинового ангидрида практическое осуществленіе реакціи встрѣчаетъ большія трудности. Напримѣръ, при аланиновомъ ангидридѣ настолько трудно кристаллизовать продукты расщепленія соляной кислотой какъ въ водномъ, такъ и въ спиртовомъ растворѣ, что ихъ до сихъ поръ не удалось выдѣлить; для полученія чистаго препарата <sup>1)</sup> здѣсь нужно было переводить эфиръ аланилаланина въ его карбэтоксильное соединеніе. Другія, опять, условія нужны были при трудно растворимомъ лейциновомъ ангидридѣ (лейцинимидѣ). Въ данномъ случаѣ превращеніе въ лейциллейцинъ лучше всего удавалось при полчасовомъ нагреваніи съ насыщенной при 0° водной бромистоводородной кислотой.

Удобнѣе расщепленіе дикетопиперазиновъ разбавленной щелочью <sup>2)</sup>. Если употреблять нормальный растворъ ѣдкаго натра, превращеніе глицинового ангидрида въ дипептидъ заканчивается при обыкновенной температурѣ уже въ 15—20 минутъ. Выдѣленіе дипептида не представляетъ никакихъ трудностей, въ особенности если нейтрализовать щелочь не соляной кислотой, а іодистоводородной или уксусной, потому что образующіяся при этомъ натріевыя соединенія легко растворяются въ спиртѣ и поэтому легко отдѣлимы отъ глицилглицина. По этому способу былъ безъ труда полученъ неизвѣстный до тѣхъ поръ рацемическій аланилаланинъ <sup>3)</sup>.

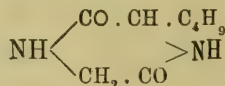
Медленнѣе происходитъ дѣйствіе щелочи при болѣе богатыхъ углеродомъ дикетопиперазинахъ: ангидридъ α-аминомасляной кислоты при обыкновенной температурѣ нужно уже встряхивать въ теченіе цѣлаго дня <sup>4)</sup>.

Подобное же наблюдали при ангидридѣ гистидина <sup>5)</sup>. Конечно, при повышенной температурѣ расщепленіе происходитъ скорѣе, но тогда есть опасность, что гидролизъ пойдетъ далѣе, до образованія аминокислотъ. Съ лейциновымъ ангидридомъ <sup>6)</sup> работать еще труднѣе, такъ что въ этомъ случаѣ реакцію еще не удалось осуществить.

Особаго разсмотрѣнія заслуживаютъ несимметрически замѣщенные дикетопиперазины формулы



Они отвѣчаютъ двумъ различнымъ дипептидамъ, изъ которыхъ они образуются и въ которые они могутъ обратно переходить путемъ расщепленія. Этотъ случай былъ экспериментально провѣренъ при лейцилглициновомъ ангидридѣ,



<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 1103 (1902).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 607 (1905).

<sup>3)</sup> E. Fischer und K. Kautzsch, Berl. Ber. 38, 2375 (1905).

<sup>4)</sup> По опытамъ д-ра К. Раске.

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 33, 4185 (1905).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 33, 609 (1905).

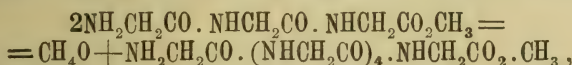
Онъ образуется путемъ отнятія воды какъ изъ лейцилглицина, такъ и изъ глициллейцина <sup>1)</sup> и даетъ при расщепленіи щелочью снова оба дипептида <sup>2)</sup>, разумѣется въ неравныхъ количествахъ.

Въ заключеніе нужно отмѣтить довольно сильное рацемизированіе, происходящее при расщепленіи щелочью *d*-аланинового ангидрида <sup>3)</sup>.

Синтезъ полипептидовъ при помощи сложныхъ эфировъ.

Въ то время какъ эфиры простыхъ  $\alpha$ -аминокислотъ, теряя спиртъ, такъ легко переходятъ въ дикетопиперазины, при диаминопропионовой кислотѣ реакція приводитъ только къ образованію эфира дипептида. Причина этого заключается, можетъ быть, въ томъ, что въ данномъ случаѣ сочетаніе происходитъ по мѣсту аминогруппы, находящейся въ  $\beta$ -положеніи, вслѣдствіе чего образованіе пиперазинового кольца становится невозможнымъ. Дѣйствительно, такъ относится изосеринъ, въ то время какъ метиловый эфиръ серина, являющагося  $\alpha$ -аминокислотой, образуетъ въ этихъ условіяхъ дикетопиперазинъ <sup>4)</sup>.

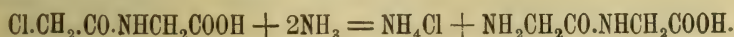
Сильная склонность эфировъ отщеплять спиртъ существуетъ и при высшихъ полипептидахъ. Ее впервые замѣтилъ Курціусъ при этиловомъ эфирѣ триглицилглицина <sup>5)</sup>, а вскорѣ послѣ того я наблюдалъ ее при производномъ диглицилглицина <sup>6)</sup>. По моимъ опытамъ, процессъ идетъ гораздо глаже при метиловыхъ эфирахъ. Такъ, мнѣ удалось показать, что метиловый эфиръ диглицилглицина при 100° очень скоро переходитъ, согласно равенству:



въ метиловый эфиръ гексапептида, изъ котораго легко получить гексапептидъ путемъ обмыливанія <sup>7)</sup>. Я думаю, что этотъ способъ сослужитъ очень хорошую службу при синтезѣ (Aufbau) сложныхъ системъ.

Синтезъ полипептидовъ при помощи соединеній, содержащихъ остатки галоидокислотъ (Halogenacylverbindungen).

Такъ же легко, какъ обыкновенные кислотные радикалы, можно ввести въ аминокислоты остатки галоидокислотъ; при послѣдующей обработкѣ продуктовъ амміакомъ, образуются дипептиды. Для глицилглицина процессъ изображается слѣдующимъ равенствомъ:



Дипептидъ можно снова сочетать съ остаткомъ галоидокислоты, и вторичная обработка амміакомъ дастъ тогда диглицилглицинъ:



<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 360, 127 (1905).

<sup>2)</sup> По неопубликованнымъ опытамъ д-ра Шраута.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 39, 469 (1906).

<sup>4)</sup> E. Fischer u. V. Suzuki, Berl. Ber. 38, 4174 (1905).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 33, 1300 (1904).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 33, 2501 (1904).

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 39, 453 (1906).



Синтезъ былъ доведенъ до пентапептида, но этимъ навѣрное не была еще достигнута граница его производительности. Для введенія остатка галоидокислоты въ амвинокислоту или въ полипептидъ мы располагаемъ двумя методами: дѣйствіе хлорангидрида галоидокислоты на щелочной растворъ аминокислоты (полипептида) или на растворъ ихъ эфировъ. Первый путь—самый удобный, дающій во многихъ случаяхъ прекрасные результаты. При работѣ съ простѣйшими хлорангидридами галоидокислотъ, какъ хлористымъ хлорацетиломъ или бромистымъ бромпропіоиломъ, которые очень скоро разлагаются водою, операцію нужно вести при очень низкой температурѣ. Не смотря на это въ нѣкоторыхъ случаяхъ выходы бываютъ плохи.

При второмъ способѣ, т. е. при употребленіи эфировъ, реакція, вообще говоря, протекаетъ чище, особенно въ безводныхъ растворителяхъ, какъ эфиръ, петролейный эфиръ, хлороформъ; но она представляетъ то неудобство, что на одну молекулу хлорангидрида нужно брать двѣ молекулы эфира, такъ какъ половина его устраняется отъ реакціи въ видѣ хлористоводородной соли. Конечно, неудобство отпадаетъ, если работать въ водномъ растворѣ, въ присутствіи щелочи или углекислой щелочи; но и въ этомъ случаѣ необходимо потомъ обмылить эфиръ, что также можетъ повлечь за собою непостоянной величины потери отъ измѣненія галоидъ-содержащаго радикала. Итакъ, въ общемъ, эфирами нужно пользоваться лишь тогда, когда реакція плохо протекаетъ въ водномъ растворѣ, или когда пускаемый въ дѣло хлорангидридъ галоидокислоты стоитъ сравнительно дорого.

Само собой понятно, что изъ хлорангидридовъ галоидокислотъ я имѣлъ въ виду отвѣчающіе  $\alpha$ -аминокислотамъ, и именно тѣмъ изъ нихъ, которыя встрѣчаются въ природѣ.

До сихъ поръ были использованы:

Хлористый хлор-(бром-)ацетилъ	для введенія глицила;
» (и бромистый) $\alpha$ -бромпропіонилъ	» аланила;
» дѣятельн. $l$ - $\alpha$ -бромпропіонилъ	» дѣятельнаго аланина;
» $\alpha$ -бромбутирилъ	» $\alpha$ -аминобутирила;
» $\alpha$ -бромизокапронилъ	» лейцила;
» $\alpha$ -бромфенилацетилъ	» фенилглицила;
» $\alpha$ , $\delta$ -дибромвалерилъ	» пролила;
Хлорангидридъ $\alpha$ -бромгидрокорицн. кислоты	» фенилаланила.

Большую часть этихъ хлорангидридовъ пришлось впервые готовить для цѣлей синтеза, а для нѣкоторыхъ изъ нихъ, какъ напр. для хлористаго бромизокапронила <sup>1)</sup> и хлорангидрида бромгидрокорицной кислоты <sup>2)</sup>, не были еще получены соответствующія кислоты.

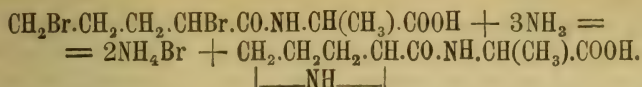
Примѣненіе хлористаго  $\alpha$ ,  $\delta$ -дибромвалерила для приготовленія пролильных соединений нуждается въ оговоркѣ: въ данномъ случаѣ при дѣйствіи амміака не происходитъ замѣщенія обоихъ галоидовъ амидомъ, но вмѣсто этого образуется кольцо пирролидина.

Этотъ процессъ былъ подвергнутъ спеціальному изученію при  $\alpha$ ,  $\delta$ -ди-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 36, 2988 (1903); 37, 2492 (1904).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 3062 (1904).

бромвалерилаланинъ, превращеніе котораго въ пролилаланинъ <sup>1)</sup> выражается слѣдующимъ равенствомъ:



При помощи метода галоидокислотныхъ остатковъ (Halogenacyl-Methode) была получена большая часть до сихъ поръ извѣстныхъ полипептидовъ. Число остатковъ галондокислотъ можно, конечно, еще увеличить, и я надѣюсь, что употребляя остатки  $\alpha$ ,  $\beta$ -,  $\alpha$ ,  $\gamma$ -, и  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -дибромокислотъ удастся ввести радикалы диамино- и оксиаминокислотъ.

Въ качествѣ второго компонента были уже съ успѣхомъ использованы, кромѣ обыкновенныхъ аминокислотъ, еще и оксиаминосоединенія, какъ тирозинъ <sup>2)</sup>, изосеринъ <sup>3)</sup>, пролинъ <sup>4)</sup>, и наконецъ болѣе сложные вещества, какъ цистинъ <sup>5)</sup>.

До сихъ поръ методъ оказался непригоднымъ въ одномъ случаѣ: галондосуцинилъ, въ комбинаціяхъ съ аминокислотами, не превращается въ аспарагиль, а даетъ исключительно фумарильныя производныя. Къ счастью, въ этомъ особомъ случаѣ, можно поправить бѣду спеціальнымъ приѣмомъ, такъ какъ эти фумарильныя тѣла при нагреваніи съ крѣпкимъ воднымъ амміакомъ присоединяютъ основаніе, образуя аспарагиллиаланинъ,  $\text{CH}_2\text{CO}.\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , и аспарагилмоноглицинъ  $\text{NH}_2.\text{CH}_2\text{CO}.\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ . <sup>6)</sup>

По всей вѣроятности, послѣднюю реакцію удастся распространить и на соединенія простыхъ непредѣльныхъ кислотныхъ остатковъ; но тутъ нужно опасаться, что аминогруппа будетъ вступать не въ  $\alpha$ -, а въ  $\beta$ -положеніе, какъ при непредѣльныхъ кислотахъ.

**Синтезъ (Aufbau) полипептидовъ путемъ удлиненія цѣпи по мѣсту карбоксила.**

Возможность синтеза въ этомъ направленіи при бензильныхъ производныхъ аминокислотъ, съ помощью эфировъ и азидовъ, показалъ на массѣ примѣровъ Курціусъ. Я самъ нашелъ подобный-же методъ для карбѣтоксильныхъ соединеній, методъ, при которомъ пользуются хлорангидридами, получаемыми путемъ обработки хлористымъ тѣниломъ. Оба способа подробно описаны въ историческомъ введеніи.

Для синтеза полипептидовъ они не важны, такъ какъ у насъ до сихъ поръ нѣтъ средства отщеплять бензоиль или карбѣтоксиль безъ вреда для всей системы.

<sup>1)</sup> E. Fischer u. V. Suzuki, Berl. Ber. 37, 2842 (1901).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 2495 (1904).

<sup>3)</sup> E. Fischer u. F. Kölker, Lieb. Ann. 340, 172 (1905).

<sup>4)</sup> E. Fischer u. E. Abderhalden, Berl. Ber. 37, 3071 (1901).

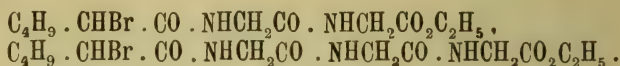
<sup>5)</sup> E. Fischer u. V. Suzuki, Berl. Ber. 33, 4575 (1901).

<sup>6)</sup> S. Fischer. u E. Königs, Berl. Ber. 37, 4585 (1904).

Желая обойти это затруднение, я распространилъ ту-же реакцію на галогенкислотныя соединенія и нашелъ въ ней очень удобный методъ получения полипептидовъ.

Однако хлористый тѣонилъ оказался въ большинствѣ случаевъ непригоднымъ для хлорирования карбоксила. Напротивъ того, я долженъ былъ вернуться къ пятихлористому фосфору, но достигъ цѣли лишь тогда, когда одновременно сталъ употреблять въ качествѣ растворителя хлористый ацетилъ.

Первый удачный опытъ вышелъ съ  $\alpha$ -бромизокапронилглициномъ<sup>1)</sup>. При обработкѣ хлористымъ ацетиломъ и пятихлористымъ фосфоромъ онъ даетъ продуктъ, который хотя и не былъ анализированъ, но, судя по всѣмъ его свойствамъ, имѣеть слѣдующее весьма вѣроятное строеніе:  $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$ . Последній очень легко вступаетъ въ сочетаніе съ эфирами аминокислотъ или полипептидовъ. Такъ наприм. съ этиловымъ эфиромъ глицина и съ эфиромъ глицилглицина<sup>2)</sup> образуются слѣдующія два соединенія:



При обмыливаніи и слѣдующей обработкѣ аммиакомъ первое превращается въ лейцилглицилглицинъ, а второе въ лейцилдиглицилглицинъ. Что способъ приложимъ и при болѣе сложныхъ системахъ, доказываетъ отношеніе  $\alpha$ -бромизокапронилдиглицилглицина<sup>3)</sup>.

Приготовленіе хлорангидрида удастся въ этомъ случаѣ особенно легко; въ щелочномъ растворѣ онъ выступаетъ въ сочетаніе не только съ эфиромъ гликокола, но такъ-же легко реагируетъ и съ самимъ гликоколемъ, или даже съ полипептидами, какъ глицилглициномъ и диглицилглициномъ.

Изъ образующихся такимъ образомъ бромосоединеній при помощи аммиака можно было получить полипептиды: лейцилтетраглицилглицинъ и лейцилпентаглицилглицинъ.

Разумѣется, этотъ методъ можно совершенствовать дальше. У него есть неудобство въ томъ, что нѣкоторые хлорангидриды, особенно простого состава, растворимы въ хлористомъ ацетилѣ и частью разлагаются при выпариваніи раствора.

Этотъ недостатокъ исчезаетъ, если перенести реакцію на самыя аминокислоты. Какъ подробно было сказано выше, онѣ при этомъ превращаются въ хлористоводородныя соли хлорангидридовъ общей формулы  $R \cdot NH \cdot COCl$ , которыя обыкновенно трудно растворимы въ хлористомъ  $NH_3Cl$

ацетилѣ, и поэтому ихъ легко выдѣлить. Если теперь дѣйствовать этими хлористыми соединеніями при обыкновенной температурѣ на эфиры аминокислотъ, то образуются — большей частью съ хорошими выходами — эфиры соотвѣствующихъ дипептидовъ, изъ которыхъ обмыливаніемъ можно получить самыя дипептиды.

Способъ хлорирования оказался пригоднымъ при всѣхъ простыхъ моно-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 38, 610 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 39, 453 (1906).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 606 и 2914 (1905).



аминокислотахъ. Это особенно важно при оптически-дѣятельныхъ аминокислотахъ, гдѣ онъ открываетъ новый путь для синтеза оптически-дѣятельныхъ полипептидовъ<sup>1)</sup>. Къ сожалѣнію, способъ до сихъ поръ давалъ отрицательные результаты при оксиамино- и диаминокислотахъ, такъ какъ здѣсь образуются фосфоръ-содержащіе продукты.

Зато при полипептидахъ реакція, повидимому, можетъ получить общее примѣненіе. Такъ, удалось перевести въ соотвѣтствующія хлоропроизводныя лейцилглицинъ и лейцилдиглицинъ, которые, въ комбинаціи съ эфирами лейцина и глицина, дали три- и тетрапептиды.

Вѣроятно при этомъ синтезѣ удастся воспользоваться эфирами полипептидовъ вмѣсто эфировъ простыхъ аминокислотъ, или-же, взаимнѣ эфировъ—щелочнымъ растворомъ аминокислотъ и полипептидовъ.

### Синтезъ оптически-дѣятельныхъ полипептидовъ.

Всѣ встрѣчающіеся въ природѣ протенины, равно какъ продукты ихъ распада — альбумозы, пептоны и т. д. — оптически дѣятельны. Поэтому само собою разумѣется, главною цѣлью синтеза должно быть полученіе полипептидовъ, которые заключали бы въ себѣ только природныя оптически-дѣятельныя аминокислоты. Вотъ почему я особенно старался найти для этой цѣли какъ можно больше практическихъ методовъ.

Перваго успѣха я достигъ, примѣнивъ методъ галоидокислотныхъ остатковъ (Halogenacyl-Methode) къ дѣятельнымъ аминокислотамъ.

Сюда принадлежатъ синтезы глицил-*l*-тирозина<sup>2)</sup>, глициласпарагина<sup>3)</sup> и диглицил-цистина<sup>4)</sup>. Отношенія становятся болѣе сложными, если брать остатки галоидокислотъ съ асимметрическимъ углероднымъ атомомъ, вродѣ бромистаго  $\alpha$ -бромпропіона или хлористаго  $\alpha$ -бромизокапропила; ихъ комбинація съ дѣятельною аминокислотою должна дать смѣсь двухъ изомерныхъ оптически-дѣятельныхъ галодосоединеній (дипептидовъ). Въ единичныхъ случаяхъ, какъ при *d*- и *l*-лейциласпарагинѣ, обѣ эти формы можно раздѣлить кристаллизацией и получить однородные оптически-дѣятельные дипептиды<sup>5)</sup>. Но обыкновенно условія растворимости стереоизомерныхъ тѣлъ настолько близки, что раздѣленіе перекристаллизацией не удается. На этомъ основаніи приходится сомнѣваться въ однородности нѣкоторыхъ изъ описанныхъ ранѣе дѣятельныхъ полипептидовъ, вродѣ лейцил-*l*-тирозина<sup>6)</sup> и лейциласпарагиновой кислоты<sup>7)</sup>.

Особенный случай представляютъ диаланил- и дилейцилцистинъ: здѣсь возможно образованіе однородной молекулы<sup>8)</sup>, заключающей какъ *d*-, такъ и *l*-форму аланила или лейцила.

Второй методъ основанъ на примѣненіи оптически-дѣятельныхъ остат-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 38, 2921 (1905); 39, 453 (1906).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 2495 (1904).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 37, 4587 (1904).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 37, 4577 (1904).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 37, 4591 (1905) и по дальнѣйшимъ, еще не опубликованнымъ опытамъ д-ра Е. Кенигса.

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 37, 2498 (1904).

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 37, 4593 (1904).

<sup>8)</sup> Fischer u. Suzuki, Berl. Ber. 33, 4575 (1904).

ковъ галоидокислотъ. Съ помощью лѣвообрашающаго хлористаго  $\alpha$ -бромпропиона былъ произведенъ синтезъ *l*-аланилглицина <sup>1)</sup>. Къ сожалѣнію, дѣятельные хлорангидриды галоидокислотъ (или соотвѣтствующія жирныя галоидокислоты) трудно доступны, и даже въ вышеприведенномъ случаѣ дипептидъ содержалъ не природный *d*-аланинъ, а его оптическій антиподъ.

Желая обойти это затрудненіе, я попробовалъ расщеплять рацемическія соединенія аминокислотъ съ галоидокислотными остатками, наприм.  $\alpha$ -броми-зокапронилглицинъ, на оптически-дѣятельные компоненты при помощи алкалоидовъ. Но до сихъ поръ я не получилъ хорошихъ результатовъ.

Очень цѣнной для синтеза (Aufbau) дѣятельныхъ полипептидовъ кажется мнѣ, наконецъ, уже упомянутая раньше реакція хлорангидридовъ дѣятельныхъ аминокислотъ. Она была подробно изучена при *d*-аланинѣ, хлорангидридъ котораго комбинировали съ эфирами глицоля и *d*-аланина, причемъ съ одной стороны образовался *d*-аланил-глицинъ, а съ другой—*d*-аланил-*d*-аланинъ. Такъ какъ этотъ способъ, по всей вѣроятности, можно будетъ примѣнить и къ дѣятельнымъ полипептидамъ, то я думаю, что онъ сыграетъ большую роль въ дѣлѣ приготовленія болѣе сложныхъ оптически-дѣятельныхъ формъ.

Съ помощью вышеприведенныхъ методовъ приготовлено около 70-ти полипептидовъ самаго разнообразнаго состава, которые я, чтобы легче было съ ними познакомиться, сопоставилъ въ слѣдующей таблицѣ. При каждомъ соединеніи указанъ главнѣйшій литературный источникъ съ тѣми же сокращеніями, какъ и въ первой таблицѣ (см. стр. 50).

## Таблица полипептидовъ.

### Дипептиды.

Глициль-глицинъ (В. 34, 2870).

Глициль-*dl*-аланинъ (В. 37, 2489).

Глициль-*d*-аланинъ (еще не опубликовано).

*dl*-Аланиль-глицинъ (А. 340, 130), Фишеръ и Аксгаузенъ.

*d*-Аланиль-глицинъ (В. 38, 2921).

*l*-Аланилглицинъ (А. 340, 165), Фишеръ и Варбургъ.

Аланиль-аланинъ (недѣят.) (В. 38, 2376), Вишеръ и Каучъ.

*d*-Аланиль-*d*-аланинъ (В. 39, 465).

$\alpha$ -Аминобутирилъ-глицинъ (А. 340, 182), Фишеръ и Раске.

$\alpha$ -Аминобутирилъ- $\alpha$ -аминомасляная кислота  $\left. \begin{matrix} A \\ \text{»} \\ \text{»} \end{matrix} \right\}$  (А. 340, 187), Фишеръ и Раске.

Глициль-*dl*-лейцинъ (А. 340, 157), Фишеръ и Варбургъ.

*dl*-Лейциль-глицинъ (А. 340, 144), Фишеръ и Бруннеръ.

Аланиль-лейцинъ  $\left. \begin{matrix} A \\ \text{»} \\ \text{»} \end{matrix} \right\}$  (А. 340, 154, 155), Фишеръ и Варбургъ.

Лейциль-аланинъ (А. 340, 160), Фишеръ и Варбургъ.

Лейциль-изсеринъ  $\left. \begin{matrix} A \\ \text{»} \\ \text{»} \end{matrix} \right\}$  (А. 340, 174, 175), Фишеръ и Келькеръ.

Лейциль-лейцинъ (В. 35, 1104 и 37, 2491).

<sup>1)</sup> Fischer u. Warburg, Lieb. Ann. 340, 156 (1905).

Фенилглициль-глицинъ (А. 340, 192)	}	(А. 340, 197)	}	Фишеръ и Шмид- линъ.	
Фенилглициль-алавинъ $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$					
» »					
Глициль-фенилаланинъ (В. 37, 3313)	}	(В. 37, 3308)	}	Лейксъ и Су- цуки.	
Алавиль-фенилаланинъ (ibid.)					
Лейциль-фенилаланинъ $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$					
» »					
Фенилаланиль-глицинъ (В. 38, 2919).					
Фенилаланиль-фенилаланинъ (В. 37, 3068).					
Глициль- <i>l</i> -тирозинъ (В. 37, 2495).					
Лейциль- <i>l</i> -тирозинъ (В. 37, 2498).					
Сериль-серинъ (В. 38, 4195),	}	(В. 38, 4193).	}	Фишеръ и Суцуки.	
Изосериль-изосеринъ (В. 38, 4193).					
Глициль-аспарагинъ (В. 37, 4587),	}	(В. 37, 4591),	}	Фишеръ и Кенигсъ.	
Лейциль-аспарагинъ (В. 37, 4591),					
Фенилглициль-аспарагинъ (А. 340, 199),				Фишеръ и Шмидлинъ.	
Лейциль-аспарагиновая кислота (В. 37, 4593),				}	Фишеръ и Кенигсъ.
Аспарагиль-моноголицинъ (В. 37, 4594),					
<i>dl</i> -Пролиль-аланинъ (В. 37, 2845),					Фишеръ и Суцуки.
Лейциль-пролинъ (недѣят.) (В. 37, 3074),					Фишеръ и Абдергальденъ.

#### Дипептиды диаминоокислотъ.

Дипептидъ диаминопропионовой кислоты	}	(В. 38, 4173),	Фишеръ
Лизиль-лизинъ			
Гистидиль-гистидинъ			и Суцуки.

#### Трипептиды.

Диглициль-глицинъ (В. 36, 2983 и 37, 2500).				
<i>dl</i> -Аланиль-глициль-глицинъ (В. 36, 2987).				
Диаланиль-аланинъ (В. 38, 2384),				Фишеръ и Каучъ.
<i>dl</i> -Лейциль-глициль-глицинъ (В. 36, 2990).				
Лейциль-аланиль-аланинъ $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$	}	(В. 38, 2381),	Фишеръ	и Каучъ.
» » »				
Глициль-лейциль-аланинъ (А. 340, 164),				Фишеръ и Варбургъ.
Аланиль-лейциль-глицинъ (А. 340, 150),				Фишеръ и Бруннеръ.
Лейциль-аланиль-глицинъ $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$	}	(А. 340, 136, 137),	Фишеръ	и Аксгаузенъ.
» » »				
<i>dl</i> -Фенилаланиль-глициль-глицинъ (В. 37, 3066).				
Диглициль-фенилаланинъ (В. 37, 3315),				
Лейциль-глициль-фенилаланинъ (В. 37, 3314),	}	(В. 37, 3311)	}	Лейксъ и Суцуки.
Дилейциль-фенилаланинъ или				
Лейциль- $\alpha$ -лейциль-фенилаланинъ (В. 37, 3311)				
Аспарагиль-диаланинъ (В. 37, 4597),				Фишеръ и Кенигсъ.

#### Тетрапептиды.

Триглициль-глицинъ (В. 37, 2501).	
<i>dl</i> -Лейциль-диглициль-глицинъ (В. 38, 611).	
Дилейциль-глициль-глицинъ (В. 37, 2506).	



Диглициль-цистинъ (В. 37, 4577),  
 Диглициль-цистинъ (В. 37, 4579),  
 Диглициль-цистинъ (В. 37, 4580),

Фишеръ и Суцзукки.

Пентапептиды.

Тетраглициль-глицинъ (В. 37, 2507).

Гексапептиды.

Пентаглициль-глицинъ (В. 39, 472).

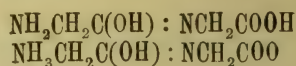
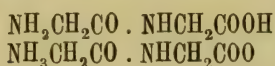
Лейциль-тетраглициль-глицинъ (В. 39, 460).

Гептапептиды.

Лейциль-пентаглициль-глицинъ (В. 39, 461).

Строеніе полипептидовъ и дикетопиперазиновъ.

Результаты синтеза и всё до сихъ поръ извѣстныя превращенія полипептидовъ согласно приводятъ къ заключенію, что въ нихъ аминокислоты соединены на подобіе амидовъ. Это приложимо и къ производнымъ окиамино-кислотъ, наприм. къ лейцилизосеринамъ, гдѣ спеціальнымъ изслѣдованіемъ удалось устранить вторую возможность — а именно возможность эфиро-образнаго сочетанія компонентовъ <sup>1)</sup>. Не смотря на это упрощеніе вопроса о строеніи и о возможности изомерныхъ формъ у полипептидовъ остается еще въ достаточной мѣрѣ сложнымъ: здѣсь соединились всё тѣ спорные вопросы, которые до сихъ поръ остаются открытыми относительно строенія амидовъ и аминокислотъ. Итакъ, мы должны считаться съ возможностью лактамной и лактимной формы — съ одной стороны, и съ противоположеніемъ свободной аминокислоты ея внутримолекулярной соли — съ другой. Отсюда вытекаютъ слѣдующія четыре формулы для глицилглицина:



Такъ какъ, на основаніи имѣющихся до сихъ поръ наблюденій, невозможно сдѣлать выборъ между ними, я употреблялъ, простоты ради, только первую формулу. Однако я считаю далеко не лишнимъ при болѣе основательномъ изученіи полипептидовъ обратить вниманіе и на прочія формы, число которыхъ, разумѣется, будетъ возрастать съ величиною молекулы. Уже теперь я сдѣлалъ при нѣкоторыхъ полипептидахъ наблюденія, повидимому указывающія на различныя состоянія. Такъ, лейцилдиглицилглицинъ въ аморфномъ состояніи легко растворяетъ въ спиртѣ; но если нагревать спиртовую жидкость на водяной банѣ, то черезъ нѣкоторое время начинается выдѣленіе кристаллическаго тетрапептида, который уже очень трудно растворяется въ спиртѣ <sup>2)</sup>.

Особый видъ изомеріи, причина которой тоже до сихъ поръ не выяснена, обнаружили карбэтоксильныя соединенія. Впервые наблюдали это явленіе при эфирѣ карбэтоксилглицилглицина: а именно, образующаяся изъ него при обмыливаніи щелочью глицилглицинкарбоновая кислота,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \times \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , даетъ при обработкѣ спиртовой соляной кислотой

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 340, 177 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 611, (1905).

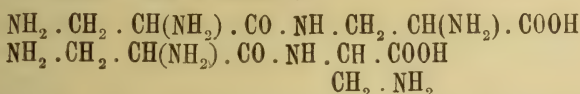
также средній эфиръ, который изомеренъ съ первоначальнымъ соединеніемъ. Я предварительно обозначилъ эфиры, какъ *A*- и *B*-соединеніе, и долженъ, былъ отложить опредѣленіе ихъ строенія до слѣдующихъ опытовъ.

Подобный-же родъ изомеріи наблюдали при эфирѣ карбзтоксидглицил-глицина и наконецъ при соотвѣтствующихъ двойныхъ амидахъ<sup>1)</sup>.

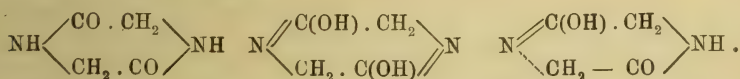
Еще болѣе усложняется вопросъ о строеніи полипептидовъ, когда они заключаютъ аминодикарбоновую или диаминовую кислоту. Такъ, для аспарагилмоноглицина пришлось оставить открытымъ выборъ между обѣими формулами<sup>2)</sup>:



Нельзя было также рѣшить, какую изъ двухъ формулъ принять для дипептида диаминопропионовой кислоты<sup>3)</sup>:



Въ ближайшей связи съ дипептидами находятся дикетопиперазины. И при нихъ, кромѣ обычной кетоформы, нужно имѣть въ виду энольную форму. Для простѣйшаго соединенія этого класса, глицинового ангидрида, возможны, слѣдовательно, три формулы:



Дѣйствительно, при расщепленіи аланинового ангидрида щелочью въ промежуткѣ наблюдали образованіе щелочнаго соединенія. Хотя это соединеніе не было анализовано, однако его можно разсматривать съ довольно большой степенью вѣроятія, какъ производное энольной формы<sup>4)</sup>.

(Продолженіе слѣдуетъ.)

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 36, 2096 (1903).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 4594 (1904).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 4173 (1905).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 38, 609 и 2376 (1905).





## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Исслѣдованія въ области аминокислотъ, полипептидовъ и протеиновъ.

Эмиля Фишера.

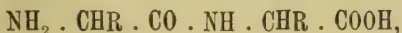
Докладъ, сдѣланный въ нѣмецкомъ химическомъ обществѣ 6 января 1906 г.  
в. ст. <sup>1)</sup>).

Переводъ съ нѣмецкаго Д. Н. Монастырскаго.

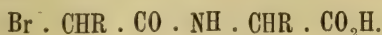
(Окончаніе).

#### Конфигурація полипептидовъ <sup>2)</sup>).

За исключеніемъ гликоколя всѣ  $\alpha$ -аминокислоты, къ которымъ преимущественно относятся данные синтетическіе методы, заключаютъ въ себѣ асимметрическій углеродный атомъ. Слѣдовательно при полипептидахъ число самостоятельныхъ оптическихъ изомеровъ, согласно извѣстной вантъ-Гоф-фовской формулѣ, равно  $2^n$ . Напримѣръ дипептидъ общей формулы



благодаря присутствію двухъ отмѣченныхъ звѣздочками асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ, долженъ существовать въ четырехъ дѣятельныхъ формахъ, которыя попарно могутъ образовать рацемическое соединеніе. Работая съ рацемическимъ сырымъ матеріаломъ, можно, слѣдовательно, а priori ожидать образованія двухъ изомерныхъ недѣятельныхъ веществъ, которыя должны появиться еще въ стадіи галоидъ-содержащихъ промежуточныхъ продуктовъ



Разумѣется, этотъ выводъ приложимъ и къ превращенію дипептида въ трипептидъ, другими словами—къ присоединенію всякой новой аминокислоты, заключающей асимметрическій углеродный атомъ. Такая изомерія

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 530 (1906).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 2486 (1904).

впервые была описана при лейцилфенилаланинѣ <sup>1)</sup>. Впослѣдствіи нашлось много новыхъ относящихся сюда примѣровъ: лейцилаланилглицинъ, аланиллейцинъ,  $\alpha$ -аминобутирил- $\alpha$ -аминомасляная кислота, фенилглицилаланинъ, лейцилизосеринъ <sup>2)</sup>, лейцилаланилаланинъ <sup>3)</sup>. Заслуживаетъ упоминанія, что въ пяти случаяхъ удалось выдѣлить изомеры еще въ стадіи галонидъ-содержащихъ промежуточныхъ продуктовъ.

Приводившіяся до сихъ поръ соображенія являются понятными слѣдствіями теоріи асимметрическаго углероднаго атома, спеціально приложенной къ образованію полипептидовъ. Поэтому я не имѣлъ основанія ссылаться на подобныя же наблюденія при образованіи обыкновенныхъ амидовъ. Это сдѣлалъ Э. Моръ <sup>4)</sup> вскорѣ послѣ опубликованія моихъ работъ, который точно также получилъ два изомера при приготовленіи  $\alpha$ -фенилэтиламидовъ бензилэтилуксусной кислоты. Какъ сказано во второй его статьѣ, Киппингъ и Галль двумя годами раньше получили такіе же результаты при гидриндамидахъ фенилхлоруксусной кислоты <sup>5)</sup>.

Во всякомъ случаѣ, синтезъ (Aufbau) полипептидовъ далъ гораздо болѣе богатый матеріалъ для освѣщенія подобныхъ реакцій. Благодаря этому я могъ обратить вниманіе на тѣ количественныя отношенія, въ которыхъ оба возможныхъ изомера получаются на практикѣ. Въ виду того, что часто удается выдѣлить лишь одну форму, нужно признать, что въ условіяхъ синтеза она является наиболѣе благопріятствующею и поэтому образуется, если не сполна, то во всякомъ случаѣ въ преобладающемъ количествѣ. Теоретически это можно объяснить слѣдующими соображеніями <sup>6)</sup>. Когда недѣятельный хлорангидридъ и недѣятельная аминокислота встрѣчаются въ растворѣ, процессъ соединенія происходитъ между четырьмя дѣятельными молекулами:  $d$  и  $l$ —съ одной стороны, и  $d'$  и  $l'$ —съ другой. Какъ извѣстно, пространственная изомерія оказываетъ отнюдь не малое вліяніе на скорость реакціи. Это яснѣе всего видно на дѣйстви ферментовъ, какъ мнѣ удалось показать на многочисленныхъ примѣрахъ <sup>7)</sup>. Такая-же разница, хотя въ гораздо болѣе слабой степени, существуетъ и при менѣе сложныхъ молекулахъ, какъ доказали Марквальдъ и Макъ-Кенци <sup>8)</sup>. Поэтому можно себѣ представить, что реакціи между обѣими парами молекулъ протекаютъ съ неравной скоростью, и поэтому изъ обѣихъ рацемическихъ тѣлъ ( $dd'$ ,  $ll'$ ) и ( $dl'$ ,  $dl$ ), одна пара образуется легче и, слѣдовательно, въ большемъ количествѣ, чѣмъ другая. Опытъ синтеза полипептидовъ многократно подтвердилъ этотъ выводъ: всюду, гдѣ наблюдали два изомера, ихъ количественныя отношенія обыкновенно были совершенно неравны. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ можно было выдѣлить лишь одинъ продуктъ, судить о его однородности гораздо труднѣе, такъ какъ изомеры могутъ быть настолько сходны, что упорно образуютъ смѣшанные кри-

<sup>1)</sup> Leuchs u. Suzuki, Berl. Ber. 37, 3306 (1904).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 340 124 (1905).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 2375 (1905).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 37, 2702, 3470 (1904) и Journ. prakt. Chem. [2] 71, 305 (1905).

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 79, 445 (1901).

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 37, 2487 (1904).

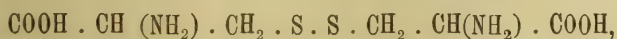
<sup>7)</sup> Zeit. f. physiolog. Chem. 26, 60 (1898).

<sup>8)</sup> Berl. Ber. 32, 2130 (1899).

сталлы. Въ этомъ отношеніи я сошлюсь на бромизокапронилфенилаланинъ <sup>1)</sup> и бромизокапронилзосеринъ <sup>2)</sup>: оба они оказались смѣсями, такъ какъ каждый изъ нихъ превращается въ два дипептида.

Синтезъ (Aufbau) оптически-дѣятельныхъ полипептидовъ нужно разсматрѣть особо. Если оба компонента являются однородными дѣятельными веществами, очевидно можетъ образоваться лишь одинъ продуктъ. Напримеръ, аланилаланинъ изъ хлористаго *d*-аланила и *d*-аланиноваго эфира долженъ быть однороднымъ оптически-дѣятельнымъ дипептидомъ, который можетъ давать при гидролизѣ только *d*-аланинъ. Отношенія мѣняются, если одинъ изъ компонентовъ дѣятельный, а другой рацемическій. Въ этомъ случаѣ нужно ждать образованія двухъ оптически-дѣятельныхъ веществъ, которыя, однако, не будутъ оптическими антиподами. Сюда относятся многочисленныя комбинаціи дѣятельнаго тирозина, аспарагина и аспарагиновой кислоты съ аланиномъ, лейциномъ, фенилглициномъ. Такъ какъ здѣсь изомеры—не оптическіе антиподы, является возможность раздѣлить ихъ простой кристаллизацией. Дѣйствительно, это удалось при бромизокапрониласпарагинѣ и привело къ полученію обоихъ однородныхъ лейциласпарагиновъ. Но въ большинствѣ случаевъ это раздѣленіе до сихъ поръ не было произведено, и повидимому оно не такъ-то легко, потому что изомеры, будучи очень похожи другъ на друга, очевидно образуютъ смѣшанные кристаллы, къ которымъ примѣнимъ мною<sup>3)</sup> впервые предложенный терминъ «частичная рацемія» («partielle Racemie»), и существованіе которыхъ нужно принять всюду, гдѣ рацемическое тѣло въ комбинаціи съ дѣятельнымъ остаткомъ нельзя раздѣлить путемъ кристаллизаціи на обѣ изомерныхъ формы <sup>4)</sup>.

Своеобразный случай, заслуживающій особаго разсмотрѣнія, представляютъ производныя цистина. Эта аминокислота, какъ видно изъ формулы строенія



похожа въ стереохимическомъ отношеніи на дѣятельную винную кислоту: она состоитъ изъ двухъ равныхъ половинокъ съ отмѣченнымъ звѣздочкой асимметрическимъ углероднымъ атомомъ въ каждой изъ нихъ. Поэтому безразлично, въ которой изъ аминогруппъ происходитъ замѣщеніе. «Комбинируя цистинъ съ двумя частицами рацемическаго хлорангидрида, вродѣ хлористаго  $\alpha$ -бромпропіонала, можно получить три изомерныхъ оптически-дѣятельныхъ продукта. Обозначивъ оба стереоизомера хлорангидрида черезъ *d* и *l*, имѣемъ для дибромпропіонилцистина три формы: *dd*-, *ll*- и *dl*-дибромпропіонилцистинъ. Въ какихъ отношеніяхъ образуются эти три продукта—нельзя предсказать теоретически. Но насколько можно судить на основаніи имѣющагося опыта, обѣ комбинаціи *dd* и *ll* по всей вѣроятности будутъ образовываться въ приблизительно равномъ количествѣ, тогда

<sup>1)</sup> Leuchs u. Suzuki, Berl. Ber. 34, 3306 (1904).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 340, 172 (1905).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 27, 3225 (1894).

<sup>4)</sup> Cp. Ladenburg, Berl. Ber. 31, 524 и 937 (1898).



какъ комбинація *dl* не зависитъ отъ другихъ и поэтому можетъ быть единственнымъ продуктомъ реакціи» <sup>1)</sup>).

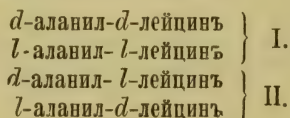
Изъ трехъ до сихъ поръ извѣстныхъ полипептидовъ цистина изыщѣе всего, а слѣдовательно наиболѣе точно изслѣдовано диаланильное производное. Дибромпропиовилцистинъ, изъ котораго оно получается, образуется съ выходомъ въ 71% и съ вѣтшей стороны производитъ впечатлѣніе однороднаго вещества. Если бы дальнѣйшее изслѣдованіе подтвердило его однородность, то по количеству выхода и на основаніи предыдущихъ соображеній можно бы было заключить, что это должно быть *dl*-соединеніе.

Для обозначенія оптически-дѣятельныхъ полипептидовъ я буду употреблять уже получившія права гражданства стереохимическія названія дѣятельныхъ аминокислотъ. Возьму для примѣра оба лейцилныя производныя аспарагина: они будутъ называться *l*-лейцил-*l*-аспарагинъ и *d*-лейцил-*l*-аспарагинъ. Такъ же просто и недвусмысленно можно обозначить рацемическія формы полипептидовъ, заключающихъ только одинъ асимметрическій углеродный атомъ: на примѣръ,

*dl*-лейцилглицинъ и глицил-*dl*-лейцинъ

будутъ два изомерныхъ, недѣятельныхъ дипептида.

Этотъ способъ обозначенія становится болѣе сложнымъ при рацемическихъ формахъ съ нѣсколькими асимметрическими углеродными атомами. Возьму для примѣра алавиллейцинъ. Для него мы должны различать слѣдующія четыре оптически-дѣятельныхъ формы, которыя образуютъ двѣ пары антиподовъ, обозначенныя скобками:



Вывода отсюда сокращенныя названія для рацемическихъ формъ, получимъ выраженія: *dl*-аланил-*dl*-лейцинъ и *dl*-аланил-*ld*-лейцинъ.

Само собою разумѣется, этой номенклатурой можно пользоваться лишь тогда, когда установлена конфигурація полипептидовъ. А пока этого нѣтъ, правильнѣе отличать изомеры ничею не говорящими буквами *A* и *B*, присоединяя ихъ къ названію.

Я держался правила обозначать буквою *A* труднѣе растворимыя вещества. Само собою разумѣется, опредѣленіе конфигураціи такихъ рацемическихъ формъ вѣрнѣе всего производить путемъ синтеза оптически-дѣятельныхъ формъ и ихъ сочетанія въ рацемическія соединенія, но этотъ способъ очень труденъ, вслѣдствіе чего имъ еще ни разу не пользовались.

Болѣе удобный путь представляетъ гидролизъ полипептида, производимый панкреатическимъ сокомъ (Pankreassaft), протекающій асимметрически и, согласно всѣмъ имѣющимся наблюденіямъ, дающій только тѣ дѣятельныя аминокислоты, которыя встрѣчаются въ природныхъ протеинахъ. Такъ какъ изъ обоихъ вышеупомянутыхъ алавиллейциновъ подвергается гидролизу лишь соединеніе *A*, то отсюда съ нѣкоторой вѣроятностью

<sup>1)</sup> Fischer u. Suzuki Berl. Ber. 37, 4576 (1904).

можно заключить объ ея тождествѣ съ вышеприведенной фѳормой II, потому что послѣдняя заключаетъ въ себѣ комбинацію *d*-аланил-*l*-лейцина, состоящую изъ обѣихъ естественныхъ аминокислотъ <sup>1)</sup>).

### Конфигурація 2, 5-дикетопиперазиновъ.

Сtereoхимія этихъ кольчатыхъ системъ въ существенныхъ чертахъ совпадаетъ съ таковою открытыхъ цѣпей, т. е. и здѣсь число изомеровъ можно вычислить по числу асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ, которое, однако, при производныхъ обыкновенныхъ аминокислотъ можетъ простирается только до двухъ. Ангидридъ упомянутого выше аланиллейцина будетъ, слѣдовательно, существовать въ 4-хъ оптически-дѣятельныхъ и въ 2-хъ рацемическихъ формахъ, которыя, какъ можно себѣ представить, происходить изъ 4-хъ дѣятельныхъ дипептидовъ путемъ замыканія кольца.

Изъ нихъ извѣстна только одна рацемическая форма, образующаяся изъ лейцилаланила при сплавлении <sup>2)</sup>). Однако новѣйшіе опыты заставляютъ меня нѣсколько сомнѣваться въ полной однородности этого препарата, такъ какъ въ другихъ случаяхъ при высокой температурѣ плавленія наблюдались пространственныя перегруппировки.

Дѣло обстоитъ нѣсколько иначе при дикетопиперазинахъ, образованныхъ изъ двухъ частицъ одной и той же аминокислоты, т. е. содержащихъ два одинаковыхъ замѣстителя. Для нихъ теорія предвидитъ лишь 4 формы, а именно: 3 оптически-дѣятельныхъ антипода съ соотвѣствующимъ рацемическимъ тѣломъ и одну недѣятельную, нерасщепляемую мезо-форму, гдѣ замѣстители находятся въ трансъ-положеніи. Имиющіяся наблюденія вполне согласуются съ этимъ выводомъ.

Изъ *d*-аланил-*d*-аланина, косвеннымъ путемъ черезъ эфиръ, былъ полученъ сильно дѣятельный *d*-аланиновый ангидридъ, въ которомъ оба метала должны находиться въ цисъ-положеніи <sup>3)</sup>). Это-же соединеніе, лишь въ нѣсколько менѣе чистомъ видѣ, образуется изъ этилового или лучше метилового эфира *d*-аланина путемъ продолжительнаго нагреванія до 100°. Но при обратномъ расщепленіи *d*-аланинового ангидрида въ дѣятельный дипептидъ дѣйствіемъ разведенной щелочи при обыкновенной температурѣ почти половина рацемизуется.

Еще до открытія дѣятельнаго аланинового ангидрида оптическая дѣятельность наблюдалась у одного сложнаго дикетопиперазина—диэтилового эфира 2,5-дикетопиперазин-3,6-диуксусной кислоты, образующагося дѣйствіемъ тепла изъ этилового эфира аспарагиновой кислоты <sup>4)</sup>).

Третій случай этого рода представляетъ дѣятельный глицил-*d*-аланиновый ангидридъ, полученный Абдергальденомъ и мною изъ шелка, и образующійся, по опытамъ г. Арнольда Шульце, изъ глицил-*d*-аланина <sup>5)</sup>).

<sup>1)</sup> Fischer u. Abderhladen, Zeit. f. physiolog. Ch. 46, 54 (1905).

<sup>2)</sup> Fischer u. Warburg, Lieb. Ann. 340, 163 (1905).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 39, 453 (1906).

<sup>4)</sup> Fischer u. Königs, Berl. Ber. 37, 4601 (1904).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 39, 752 (1906).

### Свойства полипептидовъ.

Сравнивая до сихъ поръ полученные тѣла по ихъ физическимъ свойствамъ, можно замѣтить кое-что общее, но и много различій, которыя полезно привнать во вниманіе при дальнѣйшей экспериментальной обработкѣ класса.

Большая часть членовъ группы легко растворима въ водѣ. Тѣмъ болѣе заслуживаютъ вниманія исключенія. Сюда принадлежатъ изъ дипептидовъ: *dl*-лейцилглицинъ, лейцилаланинъ и лейциллейцинъ; далѣе: фенилаланилглицинъ, фенилаланилфенилаланинъ и оба лейцилфенилаланина; изъ трипептидовъ: лейцилаланилаланинъ *A*, фенилаланилглицилглицинъ и лейцилглицилфенилаланинъ; изъ тетрапептидовъ дилейцилглицилглицинъ и накопецъ— пента- и гекса-пептидъ гликоколя, которые, въ противоположность другимъ глицильнымъ производнымъ, трудно растворимы даже въ горячей водѣ.

Слѣдуетъ упомянуть, что согласно наблюденіямъ полипептиды въ некоторыхъ трудно растворимыхъ кислотъ чрезвычайно легко растворяются въ водѣ—напримѣръ глицил- и лейцилтирозинъ; далѣе, что смѣшанные полипептиды, вообще говоря, легче растворимы, чѣмъ формы, состоящія изъ однородныхъ аминокислотъ <sup>1)</sup>.

Абсолютный алкоголь почти вовсе не растворяетъ большинства искусственныхъ полипептидовъ. Исключеніе составляетъ лейцилпролинъ, который довольно легко растворяется въ спиртѣ и даже въ уксусномъ эфирѣ.

Трудно растворимые въ водѣ полипептиды легко растворяются какъ въ минеральныхъ кислотахъ, такъ и въ щелочахъ, потому что при этомъ они образуютъ соли. Растворимость въ уксусной кислотѣ гораздо меньше. Во многихъ случаяхъ хорошимъ растворителемъ служить спиртъ, къ которому прибавлено немного воднаго амміака. По удаленіи послѣдняго кипяченіемъ, полипептидъ обыкновенно выпадаетъ.

Отдѣльные полипептиды, какъ лейцилдеглицилглицинъ, въ аморфномъ состояніи растворимы въ спиртѣ, но переходятъ въ нерастворимое кристаллическое состояніе, особенно при нагреваніи.

Большая часть полипептидовъ плавится лишь выше 200°, разлагаясь при этомъ (выдѣленіе газовъ и въ большинствѣ случаевъ побурѣніе). Нѣкоторыя вещества, особенно чистыя глициновые производныя, разлагаются, не плавясь. Исключительно низкую температуру плавленія, 116°—119°, имѣетъ лейцилпролинъ, который и по нѣкоторымъ другимъ свойствамъ занимаетъ особое положеніе.

При плавленіи большинство дипептидовъ частью или сполна переходить въ соответствующіе дикетопиперазины. У прочихъ полипептидовъ измѣненія, производимыя дѣйствіемъ тепла, еще мало изслѣдованы.

Въ противоположность  $\alpha$ -аминокислотамъ, полипептиды имѣютъ не сладкій, а горьковатый вкусъ. Довольно сильной горечью обладаетъ лейцилпролинъ. При изомерныхъ полипептидахъ иногда замѣтна довольно сильная вкусовая разница. Напримѣръ лейцилаланинъ безвкусенъ, а оба изомерныхъ аланиллейцина горьки. Поэтому во многихъ случаяхъ по вкусу можно замѣтить присутствіе сладкихъ  $\alpha$ -аминокислотъ вмѣстѣ съ полипептидами. Слѣдуетъ упомянуть, что и естественные пептоны горькаго вкуса.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 473 (1906).



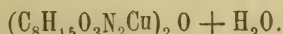
Въ противоположность аминокислотамъ, дѣятельные полипептиды почти всегда обладаютъ очень сильной вращательной способностью. Въ этомъ отношеніи я могу сослаться на дѣятельные алаанилглицины, *d*-алаанил-*d*-аланинъ и оба лейциласпарагина. При всемъ томъ и здѣсь, какъ и въ другихъ группахъ дѣятельныхъ веществъ, вращательная способность необыкновенно измѣнчива. Мультиротациі до сихъ поръ не наблюдали. Во всякомъ случаѣ при болѣе сложныхъ веществахъ я обращаю еще серьезное вниманіе на это обстоятельство, такъ какъ появленіе мультиротациі могло бы быть признакомъ легко измѣняющихся изомеровъ.

Къ фосфорновольфрамовой кислотѣ простые дипептиды относятся примѣрно такъ же, какъ  $\alpha$ -аминокислоты. Но съ удлинненіемъ цѣпи осаждаемость возрастаетъ. Уже нѣкоторые трипептиды, какъ лейцилглицилглицинъ, тотчасъ осаждаются фосфорновольфрамовой кислотой изъ не очень разведеннаго сѣрнокислаго раствора; то-же явленіе повторяется почти при всѣхъ тетрапептидахъ. Осадки въ большинствѣ случаевъ растворимы въ избыткѣ реактива. Нѣтъ ничего удивительнаго, что производныя диаминокислотъ особенно легко осаждаются этимъ путемъ.

Всѣ обыкновенные полипептиды при кипяченіи ихъ водныхъ растворовъ съ осажденной окисью мѣди сейчасъ же окрашиваются въ синій или иногда въ сине-фіолетовый цвѣтъ. Въ этомъ состоитъ ихъ отличіе отъ циклическихъ дикетопиперазиновъ, которые послѣ кратковременнаго кипяченія не даютъ этого окрашиванія.

И здѣсь исключеніе составляетъ лейцилпролинъ, который вслѣдствіе своего своеобразнаго строенія не растворяетъ окиси мѣди даже при продолжительномъ кипяченіи и поэтому не даетъ окрашиванія.

Большинство мѣдныхъ солей полипептидовъ легко растворимо въ водѣ и довольно трудно кристаллизуется. Нѣкоторые растворяются также въ спиртѣ. Анализованы до сихъ поръ только немногія. Самой красивой изъ нихъ является мѣдная соль лейцилглицина, имѣющая не совсѣмъ обычную формулу <sup>1)</sup>



Проще составъ соли фенилглицилглицина,  $C_{16}H_{19}O_3N_2Cu$ , въ которой замѣнены металломъ два водородныхъ атома дипептида <sup>2)</sup>.

Большій интересъ, чѣмъ чистыя мѣдныя соли, представляютъ щелочно-мѣдныя соединенія, встрѣчающіяся при такъ называемой біуретовой пробѣ. Эта проба, которую, какъ извѣстно, считаютъ характерной для естественныхъ пептоновъ, даетъ положительный результатъ при цѣломъ рядѣ полипептидовъ.

У чистыхъ глициновыхъ производныхъ она появляется, начиная съ тетрапептида; зато въ случаѣ другого строенія я находилъ ее уже при большинствѣ трипептидовъ, хотя и въ довольно слабой степени. Обыкновенно она значительно усиливается съ удлинненіемъ цѣпи. Замѣчательно, что окрашиваніе становится интенсивнѣе также при этерифицированіи карбоксилъ, какъ видно изъ сравненія триглицилглицина съ его этиловымъ эфи-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 340, 145 (1905).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 340, 193 (1905).

ромъ, такъ называемымъ біуретовымъ основаніемъ Курціуса. Такъ-же дѣйствуетъ амидированіе карбоксила <sup>2)</sup>).

Производя пробу на практикѣ, слѣдуетъ имѣть въ виду, что къ до-вольно крѣпкому щелочному раствору полипептида нужно прибавлять отно-сительно малое количество мѣдной соли, потому что избытокъ мѣди можетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣнить первоначальное фіолетовое окрашиваніе въ синее. Изъ дипептидовъ эту реакцію показало до сихъ поръ только произ-водное диаминопропіоновой кислоты, но я долженъ при этомъ замѣтить, что однородность и полная чистота этого препарата не были гарантированы.

Производныя полипептидовъ и реакціи расщепленія.

Аминогруппы и карбоксиль играютъ при полипептидахъ такую-же роль, какъ и при аминокислотахъ. Въ описаніи синтетическихъ методовъ уже было сказано, что карбоксиль можно превратить въ группу  $\text{COCl}$  (Säurechloridgruppe), и что въ аминогруппы легко ввести галоидъ-содер-жащій кислотный остатокъ. Но такъ-же легко можно присоединить сюда и другіе кислотные остатки, взбалтывая щелочной растворъ полипептида съ соотвѣтствующимъ хлорангидридомъ. Кромѣ нѣкоторыхъ бензоильныхъ про-изводныхъ такимъ образомъ были приготовлены преимущественно соединения  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты <sup>3)</sup>, которыя въ большинствѣ случаевъ трудно растворимы въ водѣ и поэтому годятся для выдѣленія или для распознаванія соотвѣтствующихъ полипептидовъ. Такъ-же легко можно ввести карбоксильную группу при помощи хлороугольнаго эфира <sup>4)</sup>).

Слѣдуетъ, наконецъ, упомянуть о легкости образованія соединений съ фенилизотиановымъ эфиромъ, которыя, однако, здѣсь не такъ важны, какъ при выдѣленіи и распознаваніи аминокислотъ, потому что они не обла-даютъ никакими особо удобными свойствами и не поддаются переводу въ лучше кристаллизующіеся фенилгидантоины.

Несравненно важнѣе эфиры полипептидовъ—какъ для ихъ распознава-нія и отдѣленія, такъ и для дальнѣйшаго синтеза высшихъ полипептидовъ изъ низшихъ (für den höheren Aufbau der Polypeptide). Они образуются такъ же легко, какъ и производныя аминокислотъ, при дѣйствіи спиртовой соляной кислоты. Если при этомъ избѣгать продолжительнаго нагреванія, опас-ность гидролиза полипептидовъ не велика. Въ отдѣльныхъ случаяхъ, гдѣ сами полипептиды не кристаллизуются, я употреблялъ для анализа ихъ эфиры или соли послѣднихъ.

Особенно часто эфиры служили для дальнѣйшихъ синтезовъ или для полученія другихъ производныхъ. Поэтому я хочу дать краткій перечень тѣхъ измѣненій, которыя наблюдались у нихъ до настоящаго времени.

Холодными, разведенными щелочами ихъ можно гладко обмылить, не вызывая гидролиза полипептидовъ. Удивительно, что при обработкѣ горя-чей водою это обмыливаніе происходитъ вовсе не гладко. Напротивъ того, эфиры дипептидовъ частью переходятъ при этомъ въ дикетопиперазины, а эфиры высшихъ пептидовъ испытываютъ какое-то болѣе сложное измѣне-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 1105 (1902).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 35, 3786 (1902).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 34, 2875 (1901).



ніе, еще недостаточно разъясненное. Такія же отношенія наблюдались при дипептидах диаминокислотъ и изосерина.

При дѣйствіи спиртового амміака эфиры дипептидовъ довольно гладко переходятъ въ дикетопиперазины. Если аминогруппа замѣщена кислотнымъ радикаломъ, бензоиломъ или карбэтоксиломъ, спиртовый и жидкій амміакъ вызываютъ образованіе амида. Повидимому это превращеніе въ тѣхъ-же условіяхъ имѣетъ мѣсто и при эфирахъ трипептидовъ. На различномъ дѣйствіи амміака основанъ очень удобный методъ отдѣленія дипептидовъ отъ остальныхъ полипептидовъ.

Эфиры полипептидовъ отличаются отъ производныхъ аминокислотъ нерастворимостью въ петролейномъ эфирѣ и малой растворимостью въ эфирѣ. Зато многіе изъ нихъ въ значительной степени растворяются въ хлороформѣ, и такіе растворы служили въ большинствѣ случаевъ для реакціи съ хлорангидридами въ цѣляхъ синтеза (Aufbau) высшихъ пептидовъ.

Объ отношеніи эфировъ три- и тетрапептидовъ къ нагрѣванію существуютъ два старыхъ, неполныхъ сообщенія—Курціуса <sup>1)</sup> и мое <sup>2)</sup>, о которыхъ была рѣчь выше. Въ послѣднее время, какъ тоже было уже сказано, я подробно изучилъ этотъ процессъ при метиловомъ эфирѣ диглицилглицина и нашелъ, что этотъ эфиръ, теряя метиловый спиртъ, очень легко превращается въ метиловый эфиръ пентаглицилглицина <sup>3)</sup>.

Подобно аминокислотамъ, полипептиды реагируютъ въ холодномъ водномъ растворѣ съ азотистой кислотой, выдѣляя азотъ. Надежда, что при этомъ скажется рѣзкое различіе между имино- и аминок-группами однако не оправдалась. А именно, опыты съ обоими лейцилизосеринами и глициллейциномъ <sup>4)</sup> показали, что не только амидо-группа, но и нѣкоторая, разумѣется, непостоянная часть имино-группы освобождается въ видѣ азота. Это наблюденіе подвергло большому сомнѣнію выводы, сдѣланные насчетъ характера связи азота въ пептонахъ и протеинахъ на основаніи ихъ отношенія къ азотистой кислотѣ.

Растворы обыкновенныхъ полипептидовъ въ углекисломъ натріи не возстановляютъ хамелеона при непродолжительномъ стояніи на холоду. Этимъ они рѣзко отличаются отъ ненасыщенныхъ соединений, часто образующихся въ видѣ побочныхъ продуктовъ при синтезахъ полипептидовъ дѣйствіемъ амміака на соединенія, заключающія остатки галондокислотъ: тѣ относятся къ реактиву Байера, какъ обыкновенныя непредѣльныя кислоты. При болѣе продолжительномъ дѣйствіи марганцовокислыхъ солей въ водномъ растворѣ происходитъ и окисленіе обыкновенныхъ полипептидовъ: это недавно показалъ Л. Поллакъ <sup>5)</sup> на глицилглицинѣ.

Въ отношеніи къ гидролизу искусственные полипептиды очень похожи на пептоны и протеины. И здѣсь пятичасового кипяченія съ концентрированной соляной кислотой достаточно для полного распада на аминокислоты. Но при нагрѣваніи съ 10% соляной кислотой до 100° расщеп-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 1300 (1904).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 2501 (1904).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 39, 471 (1906).

<sup>4)</sup> E. Fischer u. F. Kölker, Lieb. Ann. 340, 177 (1905).

<sup>5)</sup> Beiträge zur chem. Physiologie u. Pathologie 7, 16 (1905).



леніе подвигается впередъ уже довольно вяло <sup>1)</sup>. Медленно дѣйствуютъ и щелочи: при обыкновенной температурѣ избытокъ нормальнаго раствора щелочи оказываетъ настолько незначительное дѣйствіе, что даже черезъ 24 часа едва можно замѣтить какое-нибудь измѣненіе. Благодаря такой прочности полипептидовъ, ихъ можно получать изъ ихъ эфировъ или даже изъ формильныхъ соединеній путемъ обработки щелочами.

Наконецъ, самымъ интереснымъ является отношеніе полипептидовъ къ пищеварительнымъ ферментамъ, въ особенности къ панкреатическому соку. Подробное изслѣдованіе Абдергальдена и мое <sup>2)</sup>, простиравшееся на 29 полипептидовъ, доказало, что дѣйствіе панкреатическаго сока зависитъ частью отъ природы аминокислотъ, частью отъ ихъ расположенія; далѣе, оно зависитъ отъ длины цѣпей и наконецъ—совсѣмъ особннымъ образомъ—отъ конфигураціи молекулы. Обыкновенно расщепляются только тѣ комбинаціи, которыя состоятъ изъ встрѣчающихся въ природѣ оптически-дѣятельныхъ аминокислотъ. Съ помощью панкреатическаго сока можно, слѣдовательно, раздѣлить полипептиды на біологически различные классы.

Отношеніе къ желудочному соку иное: на пяти полипептидахъ, изъ числа искусственныхъ, до сихъ поръ не было замѣчено какого-либо производимаго имъ гидролитическаго дѣйствія. Нужно, впрочемъ, ожидать, что продолженіе этихъ опытовъ, въ особенности при высшихъ полипептидахъ, приведетъ и къ положительнымъ результатамъ, и что такимъ образомъ, быть можетъ, удастся провести болѣе рѣзкую границу между желудочнымъ и кишечнымъ пищевареніемъ.

### III. Протеины.

Для того, чтобы при помощи постепеннаго аналитическаго расчлененія (*durch analytischen Abbau*) заглянуть во внутреннее строеніе протеиновъ, въ виду сложности ихъ молекулы, можно, разумѣется, избрать самые различные пути. Но изъ многочисленныхъ расщепленій, произведенныхъ до сихъ поръ съ этой цѣлью, только гидролизъ далъ полные и надежные результаты—совершенно такъ же, какъ при полисахаридахъ. Минувъ различные промежуточные вещества, (альбумозы, пептоны) гидролизъ, какъ извѣстно, ведетъ отъ протеиновъ къ аминокислотамъ, а эти послѣднія подавляющее большинство специалистовъ рассматриваетъ, какъ истинныя составныя части протеиновъ. Мысль о томъ, что въ этихъ сложныхъ образованіяхъ аминокислоты сочетаются на подобіе ангидридовъ, тоже, повидимому, была не чужда большинству изслѣдователей, работавшихъ въ этой области, хотя, какъ я постараюсь показать далѣе, этимъ отнюдь не исчерпываются всѣ возможности.

И мои работы сводились преимущественно къ изслѣдованію гидролитическихъ продуктовъ распада, такъ какъ я увѣренъ, что ихъ результаты скорѣе всего укажутъ вѣрный путь для синтеза.

Какъ извѣстно, гидролизъ могутъ производить кислоты, щелочи или ферменты. Первый методъ скорѣе всего приводитъ къ конечнымъ продук-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 466 (1906).

<sup>2)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 46, 52 (1905).

амъ, и поэтому я имъ обыкновенно пользовался въ тѣхъ случаяхъ, когда ѣло шло объ изученіи аминокислотъ. Щелочи дѣйствуютъ медленно и не имѣютъ никакого преимущества передъ кислотами. Ферменты, наконецъ, никогда не доводятъ гидролизъ до конца. Я разберу порознь эти три метода.

Изъ большинства протеиновъ образуется въ видѣ конечнаго продукта ложная смѣсь аминокислотъ, раздѣленіе которыхъ является очень трудной задачей. Правда, для отдѣльных аминокислотъ, какъ тирозинъ, цистинъ и аспарагиновая кислота, уже давно знали легко выполнимые методы отдѣленія, а для диаминокислотъ—аргинина, лизина и гистидина—трудами Косселя способы раздѣленія стали настолько совершенными, что возможны даже надежныя количественныя опредѣленія.

Зато необыкновенно трудно было раньше отдѣленіе простыхъ аминокислотъ—гликоля и его гомологовъ. Всякій, кто хоть разъ пробовалъ получить чистый лейцинъ даже изъ богатыхъ имъ смѣсей по принятому раньше способу—только путемъ кристаллизаціи, горько жаловался на невершенство способа.

Я думаю, что теперь это затрудненіе въ значительной мѣрѣ устранено введеніемъ новаго способа раздѣленія аминокислотъ, названнаго мною «эфирнымъ методомъ» («Estermethode»), который въ сущности основанъ на фракціонированной перегонкѣ эфировъ. Этимъ путемъ достигается довольно полное отдѣленіе, и аминокислоты, полученные изъ эфировъ обмыливаніемъ, можно сравнительно легко изолировать при помощи кристаллизаціи или соевыхъ методовъ осажденія.

Мнѣ хочется сперва дать точное описаніе способа и его различныхъ модификацій, а потомъ сопоставить полученные посредствомъ него результаты.

Гидролизъ протеиновъ кислотами и отдѣленіе аминокислотъ по эфирному методу.

На практикѣ для гидролиза употребляютъ только соляную и сѣрную кислоту. Последняя имѣетъ то преимущество, что по окончаніи операціи ее можно удалить сполна ѣдкимъ баритомъ. Но такъ какъ эта операція все-таки довольно неудобна, сѣрную кислоту употребляютъ лишь тогда, когда нѣкоторые продукты—въ особенности тирозинъ и диаминотриоксидокановую кислоту—приходится выдѣлять непосредственной кристаллизацией изъ воднаго раствора.

По моимъ опытамъ расщепленіе лучше всего происходитъ при 12—15-ти часовомъ кипяченіи протеина съ пятернымъ или шестернымъ количествомъ 5% сѣрной кислоты съ поднятымъ холодильникомъ. Профильтрованную, или нужно, кислую жидкость разбавляютъ потомъ двумя объемами воды и осаждаютъ сѣрную кислоту углекислой солью или концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго барита. Перешедшій въ растворъ баритъ нужно, наконецъ, точно осадить сѣрной кислотой. Чтобы избѣжать потери аминокислотъ, нужно сильно отжать объемистый осадокъ сѣрнобаритовой соли и нѣсколько разъ выкипятить его съ водой; это особенно необходимо, если отъ него надо получить трудно растворимый тирозинъ.



Гораздо удобнѣе пользоваться соляной кислотой. Поэтому ее нужно предпочесть во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ не приходится встрѣчаться съ тирозиномъ и подобными ему продуктами. Для производства гидролиза протеиновое вещество обливаютъ въ колбѣ тройнымъ количествомъ дымящей соляной кислоты (уд. в. 1,19) и оставляютъ стоять нѣкоторое время при частомъ взбалтываніи. При этомъ большая часть протеиновъ, между прочимъ и способныхъ къ сопротивленію скелетныхъ веществъ (Gerüstsubstanzen), какъ фиброинъ, рогъ и т. п., большей частью переходятъ въ растворъ. Затѣмъ нагреваютъ съ поднятымъ холодильникомъ до кипѣнія и продолжаютъ эту операцію часовъ 5—6. При этомъ, разумеется, часть соляной кислоты удаляется въ видѣ газа, и въ результатѣ остается кислота крѣпостью около 25%. Въ большинствѣ случаевъ растворъ окрашивается сперва въ темно-фіолетовый цвѣтъ, а потомъ въ густой темно-коричневый. Часто выдѣляются гуминовые вещества или масса, похожая на жирныя кислоты. Поэтому вскипяченную, если нужно съ животнымъ углемъ, жидкость фильтруютъ по охлажденіи черезъ уплотненный фильтръ или азбестъ и промываютъ небольшимъ количествомъ воды. Солянокислый растворъ выпариваютъ или на водяной банѣ въ фарфоровой чашкѣ, или лучше подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ колбѣ. Если масса содержитъ въ значительномъ количествѣ глутаминовую кислоту, ее рекомендуется выдѣлить непосредственно въ видѣ хлористоводородной соли. Съ этой цѣлью очень сильно концентрированный растворъ еще разъ насыщаютъ на холоду газообразной соляной кислотой и оставляютъ нѣсколько дней стоять на ледникѣ. Чтобы отфильтровать массу кристалловъ, рекомендуется смѣшать ее съ равнымъ объемомъ охлажденного льдомъ спирта, отсосать и промыть небольшимъ количествомъ холоднаго спирта. Солянокислую глутаминовую кислоту легко очистить кипяченіемъ въ водномъ растворѣ съ животнымъ углемъ и повторнымъ осажденіемъ газообразной соляной кислотой.

Солянокислый маточный растворъ или первоначальный солянокислый растворъ—если отсутствуютъ большія количества глутаминовой кислоты—служить для приготовленія эфировъ. Съ этой цѣлью его лучше всего выпарить возможно сильнѣе подъ уменьшеннымъ давленіемъ, прибавить къ остатку абсолютнаго спирта и пропускать сухую соляную кислоту до насыщенія, не охлаждая, а подъ конецъ даже нагревая на водяной банѣ. На 500 гр. протеина берутъ 1½ л. спирта. Такъ какъ при этерификаціи образуется довольно много воды, мѣшающей реакціи, рекомендуется сильно выпарить солянокислый спиртовой растворъ подъ сильно уменьшеннымъ давленіемъ (при 15—30 мм.) на банѣ, температура которой не выше 50°, потомъ снова облить остатокъ 1½ л. абсолютнаго спирта и еще разъ насытить соляной кислотой. Новое повтореніе всей операціи еще болѣе повышаетъ выходъ эфировъ. Само собой понятно, что можно съ самаго начала увеличить количество спирта, и тогда довольно разъ повторить операцію. Этимъ однако, нельзя существенно сберечь время, такъ какъ насыщеніе большого количества жидкости соляной кислотой становится неудобнымъ.

Если продуктъ содержитъ большое количество гликокола, послѣдній удобнѣе всего выдѣлить въ видѣ хлористоводородной соли эфира. Для этого насыщенный соляной кислотой спиртовой растворъ, сдѣлавъ прививку



кристалловъ, оставляютъ стоять въ теченіе 12 часовъ при 0°. При этомъ выгодно ускорить кристаллизацию помѣшиваніемъ или треніемъ о стѣнки сосуда. Солянокислую соль отсасываютъ на холоду и промываютъ охлажденнымъ во льду спиртомъ. Для очистки довольно разъ перекристаллизовать продуктъ изъ горячаго спирта; тогда препаратъ плавится при 144° и можетъ быть легко идентифицированъ путемъ анализа.

Для полноты отдѣленія маточный растворъ сгущаютъ, снова насыщаютъ соляной кислотой и, сдѣлавъ прививку, снова оставляютъ нѣсколько часовъ стоять въ охладительной смѣси при частомъ помѣшиваніи. Такимъ образомъ удастся удалить большую часть гликоколя, что въ значительной степени облегчаетъ дальнѣйшее фракціонированіе эфировъ. При малыхъ количествахъ гликоколя кристаллизacia въ сложной смѣси не происходитъ; въ этомъ случаѣ его можно выдѣлить послѣ разгонки эфировъ изъ первыхъ погоновъ въ видѣ хлористоводородной соли эфира. Отфильтрованный отъ хлористоводородной соли эфира гликоколя солянокислый спиртовый растворъ возможно сильно выпариваютъ на водяной банѣ, подъ сильно уменьшеннымъ давленіемъ, при температурѣ не выше 40°. Остатокъ содержитъ хлористоводородныя соли остальныхъ эфировъ аминокислотъ. Изъ него можно выдѣлить свободные эфиры или при помощи концентрированной щелочи и эфира, или же разлагая хлористоводородныя соли въ спиртовомъ растворѣ вычисленнымъ количествомъ алкоголята натрія.

Чаще всего я пользовался первымъ методомъ, потому что этимъ путемъ можно удалить тирозинъ и диаминокислоты. Съ этою цѣлью къ густому сиропу, прямо въ перегонной колбѣ, которая, удобства ради, должна содержать не болѣе 250 гр. первоначальнаго протеина, прибавляютъ положенный объемъ воды и около 1½ объемовъ эфира и тщательно охлаждаютъ въ смѣси изъ льда и поваренной соли; затѣмъ прибавляютъ столько трѣпкаго раствора ѣдкаго натра, чтобы свободная соляная кислота была нейтрализована, и наконецъ значительный избытокъ мелкозернистаго твердаго поташа.

Цѣль этой операціи—выдѣлить слабо основные эфиры аспарагиновой и глутаминовой кислотъ, особо чувствительные къ свободной щелочи. Послѣ хорошаго встряхиванія эфиръ сливаютъ, замѣняютъ новымъ и къ массѣ, снова тщательно охлажденной, прибавляютъ въ нѣсколько порцій 33% раствора ѣдкаго натра и твердаго поташа. Послѣ cadaго прибавленія сильно взбалтываютъ, чтобы распредѣлить щелочь въ густой массѣ и сейчасъ-же перевести освобождающійся сложный эфиръ въ эфирный растворъ. Эфиръ выгодно нѣсколько разъ перемѣнить. Количество щелочи должно быть по меньшей мѣрѣ такое, чтобы его хватило для связанія всей соляной кислоты, а поташа нужно прибавлять столько, чтобы масса солей образовала густое тѣсто, потому что лишь такимъ образомъ отсаливаются въ высшей степени легко растворимыя въ водѣ эфиры простыхъ аминокислотъ. Сказанное особенно касается тѣхъ случаевъ, когда нужно изолировать гликоколь, аланинъ и серинъ. Въ теченіе всей операціи температура щелочной смѣси должна быть по возможности низкой. Это достигается лишь неоднократнымъ и сильнымъ встряхиваніемъ въ охладительной смѣси.

Соединенныя эфирныя вытяжки, окрашенныя въ коричневый цвѣтъ, встряхиваютъ около 15 минутъ съ поташомъ, затѣмъ сливаютъ и сушатъ

нѣсколько часовъ надъ безводной сѣрноватріевой солью, потому что остальные осушители, какъ фдкое кали, окиси калия и барія и даже поташъ, при продолжительномъ дѣйствіи нѣсколько разлагаютъ эфиры.

При выпариваніи эфира въ перегонъ переходятъ лишь малыя количества эфировъ гликоколя и аланина. Если нежелательно ихъ терять, перегонъ нужно взболтать съ небольшимъ количествомъ разведенной соляной кислоты. Тогда при выпариваніи солянокислаго раствора остаются хлористоводородныя соли аминокислотъ.

Опасность потери аминокислотъ уменьшается, если испарять эфиръ при обыкновенной температурѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Этимъ также устраняется возможность разрушить часть эфировъ дѣйствіемъ повышенной температуры. Оставшіеся въ видѣ темнаго масла эфиры подвергаютъ затѣмъ перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Раньше я производилъ эту операцію подъ давленіемъ, какое получается отъ водоструйнаго насоса (8—15 мм.). Но результаты становятся лучше, если при высшихъ фракціяхъ понизить давленіе до 1 мм. Этого легко достигнуть при помощи аппарата, который я описалъ нѣсколько лѣтъ тому назадъ совмѣстно съ К. Гарріесомъ <sup>1)</sup>. Здѣсь я пользуюсь случаемъ замѣтить, что предложенія, сдѣланныя для такой же цѣли съ другихъ сторонъ, въ данномъ случаѣ непримѣнимы, такъ какъ здѣсь приходится имѣть дѣло съ жидкостями, содержащими значительныя количества эфира, спирта и воды, и такъ какъ, кромѣ того, здѣсь выделяются въ малыхъ количествахъ газы. Всѣ эти пары можно скоро удалить лишь тогда, если приняты мѣры къ достаточному охлажденію (лучше всего жидкимъ воздухомъ) и, въ то-же время къ быстрому эвакуированію сосудовъ.

Мнѣ кажется, удобнѣе всего перегонять сперва съ водоструйнымъ насосомъ, а потомъ подъ малымъ давленіемъ. Соотвѣтственно этому поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Смѣсь сложныхъ эфировъ, по возможности освобожденная отъ эфира выпариваніемъ при обыкновенной температурѣ подъ давленіемъ водоструйнаго насоса, подвергается дальѣйшей перегонкѣ подъ тѣмъ-же давленіемъ при нагрѣваніи на водяной банѣ и раздѣляется примѣрно на три фракціи (до 60°, до 80° и до 100°), причемъ температурныя данныя относятся къ банѣ, а не къ парамъ. Далѣе перегонка продолжается подъ давленіемъ около 0,5 мм. до тѣхъ поръ, когда при температурѣ кипящей водяной бани ничто уже не переходитъ. Тогда замѣняютъ водяную баню масляной и разгоняютъ на 2—3 фракціи, пока температура бани не поднимется до 160°. Далѣе я считаю выгоднымъ снова разогнать все количество эфировъ, перегнавшаеся до 100°, подъ давленіемъ около 10 мм., на голомъ огнѣ, принимая температуру паровъ за мѣрило раздѣленія. Число фракцій и температурныя интервалы зависятъ, понятное дѣло, отъ состава смѣси. Въ общемъ, можно удовольствоваться четырьмя фракціями между 40° и 100°. Кромѣ малыхъ количествъ эфира гликоколя онѣ содержатъ аланинъ, пролинъ, α-аминовалериановую кислоту, большую часть лейцина и непремѣнно также изолейцинъ. Въ части, которая подъ давленіемъ 0,5 мм. кипитъ выше 100°, главнымъ образомъ содержатся: эфиры аспарагиновой и глутаминовой

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 35, 2158 (1902).



кислотъ, почти все количество фенилаланина, серина, иногда пирролидин-карбоновой кислоты, какъ продукта разложенія эфира глутаминовой кислоты, и продукты неизвѣстнаго состава.

Въ остаткѣ отъ перегонки, представляющемъ собою темное, вязкое масло, на холоду большей частью застывающее на подобіе стекла, находятся вмѣстѣ съ неизвѣстными веществами колеблющіяся количества дикетопиперазиновъ, наприм. лейцинимиды.

Вторичная разгонка эфировъ, кипящихъ подъ давленіемъ 0,5 мм. выше  $100^{\circ}$ , не имѣетъ особеннаго значенія. Зато очень выгодно отдѣлить эфиръ фенилаланина, воспользовавшись его хорошей растворимостью въ эфирѣ. Если хотятъ это сдѣлать, прибавляютъ къ смѣси эфировъ (темп. кип.  $100^{\circ}$ — $130^{\circ}$ ) 4—5 частей воды; когда фенилаланина мало, растворъ получается почти прозрачный, такъ какъ эфиры аспарагиновой, глутаминовой кислоты и серина, равно какъ другихъ оксиаминокислотъ, легко растворимы въ водѣ. Если количество фенилаланина болѣе значительно, эфиръ частью остается суспендированнымъ въ видѣ масла въ водномъ растворѣ. Во всякомъ случаѣ жидкость встряхиваютъ съ равнымъ объемомъ эфира, снимаютъ эфирный слой и три раза послѣдовательно встряхиваютъ его съ равнымъ объемомъ воды. Этимъ путемъ снова удаляются перешедшіе въ эфиръ эфиры аспарагиновой и глутаминовой кислотъ, и при выпариваніи эфирнаго раствора остается уже довольно чистый эфиръ фенилаланина.

Другой очень цѣнный способъ раздѣленія основанъ на нерастворимости эфира серина въ петролейномъ эфирѣ. Если смѣшать содержащую его фракцію съ нѣсколькими процентами воды и затѣмъ съ 5—8-ю объемами петролейнаго эфира, онъ выдѣляется въ видѣ масла, тогда какъ лейцинъ, фенилаланинъ и большая часть аспарагиновой и глутаминовой кислотъ остаются въ растворѣ. Выдѣленный эфиръ серина можно еще нѣсколько разъ взболтать съ петролейнымъ эфиромъ, чтобы по возможности удалить вышеупомянутыя примѣси, и наконецъ употребить препаратъ для получения серина.

Доведя раздѣленіе эфировъ до этого мѣста, нужно превратить ихъ обратно въ аминокислоты. Для фракцій, кипящихъ ниже  $100^{\circ}$ , это достигается кипяченіемъ съ пятернымъ объемомъ воды въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, съ поднятымъ холодильникомъ. Конецъ обмыливанія узнаютъ по исчезновенію щелочной реакціи. Изъ фракціи, содержащей много лейцина, во время операціи выдѣляется трудно растворимая аминокислота.

Фракціи, содержащія глутаминовую и аспарагиновую кислоты, обмыливаютъ ѣдкимъ баритомъ, такъ какъ при кипяченіи съ водой реакція останавливается на образованіи кислыхъ эфировъ, присутствіе которыхъ затрудняетъ распознаваніе аминокислотъ. Водный растворъ подлежащихъ обмыливанію эфировъ, получающійся послѣ отдѣленія эфира фенилаланина, разлагаютъ избыткомъ достаточно концентрированнаго раствора ѣдкаго барита и нагреваютъ 1— $1\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ. При большомъ содержаніи аспарагиновой кислоты, во время этой операціи выпадаетъ аспарагиновобариевая соль, большая часть которой состоитъ обыкновенно изъ рацемическаго тѣла. Этотъ осадокъ можно отфильтровать и извѣстнымъ способомъ получить непосредственно изъ него аспарагиновую кислоту.



Водный растворъ точно освобождаютъ сѣрной кислотой отъ барита и выпариваютъ, лучше всего подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Обмыливаніе эфира фенилаланина производить, наконецъ, выпариваніемъ съ крѣпкой соляной кислотой отъ одного до двухъ разъ. При этомъ получаютъ солянокислую соль, которую легко очистить кристаллизаціей изъ крѣпкой соляной кислоты.

Само собою разумѣется, что при всѣхъ вышеупомянутыхъ операціяхъ нужно имѣть въ виду легкую измѣняемость эфировъ аминокислотъ. Хорошо, поэтому, ускорить перегонку и какъ можно скорѣе произвести обмыливаніе эфировъ послѣ ихъ отдѣленія, для низко кипящихъ фракцій во всякомъ случаѣ не позже 24-хъ часовъ.

Для распознаванія отдѣльныхъ аминокислотъ въ этихъ фракціяхъ служатъ методы, отдѣльно описанные ниже.

Выдѣленіе эфировъ изъ сырой смѣси хлористоводородныхъ солей при помощи щелочи, поташа и эфира выгодно въ томъ отношеніи, что при этомъ удалается тирозинъ, эфиръ котораго образуетъ щелочное соединеніе, и производныя диаминокислотъ, очень трудно растворимыя въ эфирѣ. Съ другой стороны, оно тѣмъ невыгодно, что нѣкоторое непостоянное количество искомымъ эфировъ разрушается щелочью и поэтому не попадаетъ въ эфирную вытяжку. Если желательно вернуть эту потерю, нужно, отдѣливъ эфиръ, насытить соляной кислотой щелочную массу, смѣшанную съ большимъ количествомъ поташа; затѣмъ нужно выпарить, удаляя время отъ времени массами выкристаллизовывающіеся хлористый калий, наконецъ выщелочить остатокъ спиртомъ и повторить этерификацію и выдѣленіе эфировъ щелочью. Здѣсь, понятно, снова происходитъ потеря, но теперь она уже сравнительно не велика. Во всякомъ случаѣ, благодаря большимъ количествамъ концентрированныхъ соляныхъ растворовъ работа по этому методу очень трудна.

Поэтому въ нѣкоторыхъ случаяхъ, гдѣ требуется получить аминокислоты по возможности полностью, мнѣ представляется болѣе удобнымъ освободить эфиры изъ хлористоводородныхъ солей не щелочью, а этилатомъ натрія. Густой сиропъ, заключающій смѣсь солянокислыхъ эфировъ, по возможности освобожденный сильнымъ выпариваніемъ отъ избытка соляной кислоты, растворяютъ съ этою цѣлью примѣрно въ пятерномъ количествѣ абсолютнаго спирта; въ небольшой пробѣ этой жидкости опредѣляютъ содержаніе хлора и, сильно охладивъ, прибавляютъ вычисленное количество тоже хорошо охлажденнаго приблизительно 3% спиртоваго раствора натрія, при хорошемъ помѣшиваніи. При этомъ выпадаетъ значительное количество поваренной соли, которое отсасываютъ и промываютъ холоднымъ абсолютнымъ спиртомъ. Затѣмъ спиртовой растворъ выпариваютъ подъ сильно уменьшеннымъ давленіемъ. Такъ какъ замѣтное количество эфировъ аминокислотъ переходитъ при этомъ въ перегонъ, послѣдній нужно выпарить отдѣльно, подкисливъ соляной кислотой, послѣ чего остаются хлористоводородныя соли аминокислотъ. Оставшіеся по удаленіи спирта эфиры перегоняютъ — сперва съ водоструйнымъ насосомъ, потомъ при 0,5 мм. давленія — пока температура бани не достигнетъ 160°. Не перегоняющійся остатокъ здѣсь гораздо больше, такъ какъ онъ содержитъ диаминокислоты, тирозинъ и еще другія сложные вещества, остающіяся при другомъ методѣ

въ щелочно-водной жидкости. При этомъ способѣ устранивается потеря эфировъ отъ обмыванія, зато происходятъ большія потери при перегонкѣ, а именно въ высококипящихъ продуктахъ, такъ какъ смѣсь эфировъ получается гораздо болѣе сложнаго состава.

Легко понять, что эфирный методъ можно комбинировать съ получениемъ тирозина и диаминокислотъ. Въ этомъ случаѣ гидролизъ производить сѣрной кислотой и отдѣляють тирозинъ кристаллизацией, какъ выше описано; подкисливъ сѣрной кислотой, осаждаютъ изъ фильтрата диаминокислоты фосфорновольфрамовой кислотой, удаляютъ изъ вторично профильтрованного раствора избытокъ фосфорновольфрамовой кислоты баритомъ, избытокъ барита сѣрной кислотой, и перерабатываютъ послѣдній фильтратъ по эфирному методу.

Работая по этому сложному способу, нужно обращать вниманіе на то, что кромѣ диаминокислodeкановой кислоты къ тирозину могутъ быть примѣшаны непостоянныя количества трудно растворимыхъ моноаминокислотъ, въ особенности лейцина; далѣе, что фосфорновольфрамовая кислота легко осаждаётъ часть моноаминокислотъ, если растворъ не достаточно жидокъ; и наконецъ, что отсасываніе и промываніе осадка отъ фосфорновольфрамовой кислоты нужно производить особенно тщательно, лучше всего пользуясь прессомъ, такъ какъ этотъ осадокъ легко впитываетъ значительныя количества маточнаго раствора.

На основаніи всего сказаннаго комбинированный методъ нужно примѣнять лишь тогда, когда къ тому вынуждаетъ недостатокъ матеріала для изслѣдованія. Во всѣхъ другихъ случаяхъ рекомендуется дѣлать пробу на тирозинъ, диамино- и моноаминокислоты въ трехъ отдѣльныхъ операціяхъ.

### Выдѣленіе и распознаваніе отдѣльныхъ моноаминокислотъ.

Послѣ вышеописаннаго раздѣленія при помощи эфировъ изолированіе отдѣльныхъ продуктовъ все еще является довольно трудной задачей, въ особенности, если дѣло сводится къ почти количественному изслѣдованію. Мнѣ кажется не лишнимъ привести здѣсь и эти спеціальныя методы, которые, разумѣется, могутъ подвергаться различнымъ видоизмѣненіямъ, смотря по случаю.

#### Гликоколь.

Выдѣленіе въ видѣ хлористоводородной соли эфира — самое лучшее средство для его распознаванія. Большія количества можно кристаллизовать непосредственно изъ смѣси сырыхъ эфировъ, какъ выше описано. Малыя количества находятъ лишь послѣ разгонки эфировъ въ первой порціи, а также въ тѣхъ частяхъ, которыя при выпариваніи эфира и спирта переходятъ вмѣстѣ съ ними. И тѣ малыя количества гликоколя, которыя могутъ пристать къ аланину, когда тотъ получаютъ изъ эфира, всегда лучше всего выдѣляются въ видѣ хлористоводородной соли эфира. Послѣ одной или двухъ кристаллизаций соли изъ горячаго абсолютнаго спирта препаратъ чистъ и легко идентифицируется по темп. плавл.  $144^{\circ}$  (съ поправкой  $145^{\circ}$ ) и путемъ анализа.



Способъ позволяетъ произвести приблизительное количественное отдѣленіе аминокислоты, котораго результаты тѣмъ лучше, чѣмъ больше количество гликоколя. Согласно особымъ контрольнымъ опытамъ <sup>1)</sup>, если въ протейнѣ находится 20% гликоколя, около  $\frac{2}{5}$  его можно выдѣлить въ видѣ хлористоводородной соли эфира изъ смѣси солянокислыхъ эфировъ; немалое количество остатка находятъ потомъ, при послѣдующей разгонкѣ свободныхъ эфировъ. Хлористоводородная соль эфира имѣетъ формулу  $C_4H_{10}O_2NCl$  и содержитъ 53,8% гликоколя.

Всѣ болѣе богатые углеродомъ аминокислоты находятся въ протейнахъ въ оптиически-дѣятельной формѣ. Но во время гидролиза, производимаго кислотами, онѣ частью рацемизуются. Вслѣдствіе этого постоянно приходится встрѣчаться со смѣсью рацемической и дѣятельной формъ, что сильно затрудняетъ изолированіе кристаллизаціей. Позднѣе я вернусь къ этому.

### А л а н и н ъ.

Онъ находится преимущественно въ тѣхъ фракціяхъ эфировъ, которыя кипятъ отъ 40°—60° при 10 мм. давленія, и послѣ обмыливанія водой обыкновенно можетъ быть полученъ въ чистомъ видѣ путемъ дробной кристаллизаціи, особенно если его количество относительно велико. Послѣ первыхъ кристаллизацій препаратъ содержитъ иногда немного лейцина или аминовалериановой кислоты. Изъ послѣдующихъ фракцій аланинъ получается обыкновенно довольно чистымъ при условіи, что гликоколь тщательно удаленъ равнѣ. Если это не было сдѣлано, рекомендуется еще разъ превратить въ эфиры и повторить отдѣленіе гликоколя въ видѣ хлористоводородной соли эфира. Затѣмъ солянокислый маточный растворъ выпариваютъ съ водою, освобождаютъ аминокислоту изъ хлористоводородной соли кипяченіемъ съ окисью свинца и очищаютъ кристаллизаціей. Въ маточномъ растворѣ можетъ быть пролинъ, затрудняющій полученіе послѣднихъ порцій аланина. Въ такомъ случаѣ лучше всего выпарить водный растворъ со всѣмъ до-суха и тщательно выкипятить остатокъ съ 5—10 частями абсолютнаго спирта. Понятно, эту операцію можно сдѣлать и предварительно, не затрудняя себя сперва дробной кристаллизаціей. Какое видоизмѣненіе способа лучше—это зависитъ отъ относительныхъ количествъ аминокислотъ и должно быть испробовано въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Идентифицировать аланинъ лучше всего путемъ анализа, послѣ предварительнаго контроля по температурѣ плавленія. Сырая аминокислота всегда представляетъ смѣсь оптически-дѣятельной и рацемической формъ. Поэтому при оптическомъ испытаніи въ солянокисломъ растворѣ обыкновенно находятъ меньшее вращеніе, чѣмъ то, которое отвѣчаетъ чистому солянокислому  $\alpha$  аланину ( $[\alpha]^{20}_D = +10,3^\circ$ ) <sup>1)</sup>. Только въ томъ случаѣ, когда количество дѣятельной аминокислоты очень велико, какъ въ аланинѣ шелка, ее удастся выдѣлить въ чистомъ видѣ кристаллизаціей изъ воды. Если нужны дальнѣйшія доказательства присутствія аланина, рекомендуется приготовить бензоильное соединеніе при помощи бикарбоната и хлористаго

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 35, 229 (1902).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 39, 464 (1906).



бензоила и сдѣлать его анализъ. При этомъ, однако, нужно имѣть въ виду, что температура плавленія препарата можетъ быть не рѣзкой, такъ какъ обыкновенно получается смѣсь оптически-дѣятельной и рацемической формъ.

### Пролинъ (пирролидин- $\alpha$ -карбоновая кислота).

Онъ очень легко растворимъ въ водѣ и находится преимущественно въ той фракціи, которая содержитъ лейцинъ и аминовалериановую кислоту, но въ малыхъ количествахъ бываетъ примѣшанъ и къ аланину. Его получаютъ выпариваніемъ водныхъ растворовъ фракцій, при случаѣ отфильтровывая выкристаллизовывающіяся части, и много разъ тщательно выкипчиваютъ измельченный сухой остатокъ съ пятернымъ количествомъ абсолютнаго спирта. Спиртовые вытяжки изъ различныхъ фракцій соединяютъ вмѣстѣ, выпариваютъ до суха и снова кипятятъ кристаллическій остатокъ съ пятью частями абсолютнаго спирта. При этомъ обыкновенно опять остается небольшое количество обыкновенныхъ аминокислотъ. Выпариваніе спиртового раствора и выщелачиваніе спиртомъ иногда приходится повторить еще разъ. Наконецъ получаютъ препаратъ, который состоитъ большей частью изъ пролина, но опять представляетъ смѣсь дѣятельной и рацемической формъ. Чтобы ихъ раздѣлить, массу растворяютъ въ водѣ и кипятятъ до насыщенія около  $1\frac{1}{2}$  часа съ избыткомъ осажденной окиси мѣди. Темно-синій фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ и два раза тщательно выщелачиваютъ измельченный остатокъ пятью частями горячаго абсолютнаго спирта. При этомъ большая часть рацемической пролиновой мѣди остается нерастворенной, и изъ горячаго фильтрата часто осаждается еще небольшое количество соли. Обыкновенно эту мѣдную соль можно затѣмъ вполне очистить перекристаллизацией изъ горячей воды и идентифицировать путемъ анализа (содержаніе кристаллизационной воды и мѣди). Качественно пролинъ открываютъ гораздо раньше по характерному запаху пирролидина, который чувствуется при выпариваніи мѣдной соли. Въ спиртовомъ маточномъ растворѣ находится мѣдная соль дѣятельнаго пролина. Выпаривъ спиртъ, ее растворяютъ въ водѣ, разлагаютъ сѣроводородомъ и выпариваютъ фильтратъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Теперь пролинъ долженъ растворяться въ абсолютномъ спиртѣ безъ муты; если этого нѣтъ, онъ содержитъ еще обыкновенныя аминокислоты. Изъ спиртового раствора или, при помощи пиридина, изъ концентрированного воднаго раствора пролинъ можно получить въ кристаллическомъ видѣ и опредѣлить его температуру плавленія. Однако, чѣмъ изолировать чистое соединеніе, удобнѣе приготовить его фенилгидантоинъ, который имѣетъ постоянную температуру плавленія ( $144^{\circ}$  съ поправкой) и поэтому легко можетъ быть идентифицированъ.

Количественное опредѣленіе пролина довольно грубо; но не смотря на это, оно даетъ сравнимыя цифры, если взвѣшивать послѣ тщательнаго сушенія вполне растворимый въ спиртѣ продуктъ; дѣло въ томъ, что маленькая ошибка въ сторону привѣса, получающаяся вслѣдствіе загрязненій, повидимому почти компенсируется потерями, происходящими при изолированіи и фракціонированіи эфировъ. Точнѣе, конечно, взвѣшивать рацемическую пролиновую мѣдь, но это не имѣетъ значенія, такъ какъ отношенія рацемическаго тѣла и дѣятельной аминокислоты мѣняются, а нужно знать лишь

общее содержаніе пролина. Поэтому послѣднее дается обыкновенно по вѣсу вполне растворимаго въ спиртѣ сырого препарата.

### α-Аминовалеріановая кислота.

Она находится вмѣстѣ съ лейциномъ въ тѣхъ фракціяхъ эфировъ, которыя кипятъ при 60°—90°. Ея выдѣленіе настолько трудно, что въ большинствѣ случаевъ не удастся, если присутствуютъ лишь малые количества<sup>1)</sup>. Для изолированія я пользовался дробной кристаллизаціей свободной аминокислоты и мѣдной соли въ различномъ порядкѣ. Невозможно дать указаніе, которое годилось-бы для всѣхъ случаевъ, такъ какъ условія слишкомъ сильно мѣняются въ зависимости отъ количествъ. Для идентифицированія важнее прежде всего элементарный анализъ, потомъ также вращательная способность. Отдѣленіе удалось мнѣ легче всего при гидролизѣ рога, почему я и отсылаю къ соответствующей статьѣ<sup>2)</sup>. Но даже въ этомъ случаѣ было очень трудно сказать, что продуктъ абсолютно чистъ. Напротивъ того, тамъ имѣлось доказательство, что соединеніе по всей вѣроятности имѣетъ структуру α-аминоизовалеріановой кислоты. Въ солянокисломъ растворѣ аминокислота обладаетъ гораздо болѣе сильнымъ вращеніемъ, чѣмъ лейцинъ. Ея отдѣленіе отъ лейцина особенно затрудняетъ то обстоятельство, что она образуетъ съ нимъ смѣшанные кристаллы, и что такіе же смѣшанные кристаллы существуютъ и для мѣдныхъ солей обѣихъ аминокислотъ<sup>3)</sup>. Въ меньшемъ количествѣ аминовалеріановая кислота находится во фракціи аланина и при выкипачиваніи пролина спиртомъ малое количество ея переходитъ наконецъ въ растворъ. Изолированіе α-аминовалеріановой кислоты облегчается, если смѣсь ея съ лейциномъ подвергнуть сперва рацемизаціи, какъ это сейчасъ будетъ описано. По возможности очищенную кристаллизаціей аминокислоту рекомендуется въ этомъ случаѣ превратить еще въ фенилгидантоинъ<sup>4)</sup>.

По наблюденіямъ Коссея и Дакина<sup>5)</sup> при нѣкоторыхъ протаминахъ, какъ салминъ, изолировать аминовалеріановую кислоту легче, чѣмъ при обыкновенныхъ протеинахъ, потому что тамъ отсутствуетъ лейцинъ.

### Лейцинъ.

Онъ находится, главнымъ образомъ, въ тѣхъ фракціяхъ эфировъ, которыя кипятъ подъ давленіемъ 10 мм. отъ 70—90°. Такъ какъ количество лейцина при большинствѣ протеиновъ бываетъ сравнительно велико, то обыкновенно удастся, кристаллизуя добытыя изъ эфировъ аминокислоты, получить много препаратовъ, имѣющихъ составъ лейцина. При этомъ всегда имѣется въ виду *l*-лейцинъ, вращающій въ солянокисломъ растворѣ на право. Но если подвергнуть препараты оптическому изслѣдованію, то оказывается, что они далеко не однородны. У трудно растворимыхъ фракцій вращательная способность часто бываетъ слишкомъ мала, благодаря при-

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 168 (1901).

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Th. Dörpinghaus, Zeit. f. physiolog. Ch. 36, 469 (1902).

<sup>3)</sup> E. Fischer, Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 162 (1901).

<sup>4)</sup> E. Fischer, Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 160 (1901) и 36, 470 (1902).

<sup>5)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 40, 565 (1903).

существованию относительно большого количества рацемического тела, а у легко растворимых она часто оказывается слишком большой. Так как элементарный анализ дает точные числа, то здесь мы по всей вероятности имеем примесь открытого и так тщательно изученного Ф. Эрлихом<sup>1)</sup> *d*-изолейцина, который по его интересным наблюдениям является, повидимому, составною частью большинства протеинов. Я ближе не занимался отделением этого вещества от лейцина и должен ограничиться замечанием, что препараты, описанные мною или моими сотрудниками под именем лейцина, во многих случаях могут оказаться смесью лейцина и изолейцина.

Значительно легче получить чистый лейцин из протеинов, если отказаться от изолирования действенных веществ и заранее сполна рацемизовать подлежащую разделению смесь аминокислот. Это делается по известному, предложенному Э. Шульце способу путем нагревания с баритом до  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$ . С большими количествами я продолжал эту операцию в автоклаве, употребляя в качестве сосуда фарфоровый стакан, который барит разбавляет гораздо меньше, чем стекло при высокой температуре. Так как даже в присутствии барита лейцин не легко растворяется в воде, я брал обыкновенно на 1 часть сырой аминокислоты 20 частей воды и 2—3 части кристаллизованного жидкого барита. При 24-х часовом нагревании до  $170^{\circ}$ — $175^{\circ}$  рацемизация заведомо полная. Барит всего удобнее удалить из водного раствора пропусканием углекислоты; при этом, однако, нужно иметь в виду, что даже в горячей воде рацемический лейцин растворяется отнюдь не легко. Поэтому лучше всего осаждать барит в сильно разбавленном и горячем растворе. При выпаривании отфильтрованной от углебаритовой соли жидкости сперва кристаллизуется трудно растворимый рацемический лейцин, который можно точно идентифицировать, переведя его в фенилгидантоин, бензоильное или бензолсульфосоединение, так как все эти производные имеют определенные температуры плавления. Примешанная к первоначальному продукту аминокислотная кислота в рацемической форме гораздо легче растворяется в воде и поэтому находится в маточных растворах. Все сказанное приложимо, повидимому, и к изолейцину.

Из только-что приведенного описания тех затруднений, с которыми связано получение из смеси аминокислот чистого лейцина, особенно в действенной форме, видно уже, что о точном количественном определении этой аминокислоты не может быть и речи. Цифры, даваемые для лейцина в многочисленных гидролизах протеинов, опубликованных здешним институтом, все относятся не к совершенно чистому препарату, а скорее к смеси с изолейцином, к которой еще могут быть примешаны различные количества аминокислотной кислоты. Не смотря на это, в большинстве случаев эти цифры, вероятно, не слишком велики, так как при изолировании и разгонке эфиров и при дальнейшей кристаллизации аминокислот невозможно избежать значительных потерь.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 1809 (1904); далее Zeitschr. Ver. Rübenzuckerind. 1905, 539 или Cbl. 1905, II, 156.



### Фенилаланинъ.

Вышеописанное отдѣленіе этого эфира настолько полно, что очищеніе его не представляетъ трудностей. Полученную обмыливаніемъ соляной кислотой хлористоводородную соль довольно разъ перекристаллизовать изъ крѣпкой соляной кислоты, затѣмъ выпарить съ избыткомъ воднаго амміака, выщелочить изъ остатка хлористый аммоній небольшимъ количествомъ ледяной воды и разъ осадить аминокислоту спиртомъ изъ горячаго воднаго раствора. Обыкновенно этотъ препаратъ даетъ при элементарномъ анализѣ точно согласующіяся цифры, но это тоже смѣсь дѣятельной и рацемической формъ. Очень точную качественную пробу на фенилаланинъ я нашелъ въ превращеніи его въ фенилуксусный алдегидъ <sup>1)</sup>. Съ этою цѣлью аминокислоту растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, прибавляютъ избытокъ двухромовокаліевой соли и кипятятъ, причемъ скоро появляется очень характерный запахъ алдегида. Пробу можно сдѣлать съ очень малымъ количествомъ.

Для количественнаго опредѣленія фенилаланина непосредственно взвѣшиваютъ сырой продуктъ, остающійся при выпариваніи эфира съ соляной кислотой, такъ какъ при тщательномъ отдѣленіи эфировъ другихъ аминокислотъ въ немъ не бываетъ. Понятно, въ опредѣленіи заключается ошибка, происходящая отъ потерь при изолированіи и разгонкѣ эфировъ. Если желательно, вѣрности ради, приготовить производное фенилаланина съ опредѣленной температурой плавленія, рекомендуется рацемизировать аминокислоту и превратить ее въ соединеніе съ фенилизоціановымъ эфиромъ или въ его гидантоинъ <sup>2)</sup>.

### Аспарагиновая кислота.

При отдѣленіи эфировъ она въ концѣ концовъ остается въ смѣси съ глутаминовой кислотой и сериномъ, а при описанномъ выше обмыливаніи этихъ эфировъ ѣдкимъ баритомъ часть аспарагиновой кислоты часто выдѣляется въ видѣ трудно растворимой баріевой соли. Превращеніе соли въ свободную кислоту и полное очищеніе послѣдней путемъ кристаллизаціи не представляетъ ни малѣйшихъ затрудненій. Какъ уже сказано, кислота, полученная изъ баріевой соли, является рацемическимъ тѣломъ. Чтобы получить оставшуюся въ растворѣ часть аспарагиновой кислоты, баритъ точно осаждаютъ сѣрной кислотой и затѣмъ выпариваютъ жидкость. Если аспарагиновой кислоты сравнительно много, она медленно садится въ видѣ кристалловъ и можетъ быть потомъ очищена перекристаллизаціей изъ горячей воды. Она часто бываетъ загрязнена глутаминовой кислотой, отъ которой ее приходится отдѣлять крѣпкой соляной кислотой, въ которой хлористоводородная соль глутаминовой кислоты трудно растворима. Сериновъ можетъ тоже мѣшать выдѣленію аспарагиновой кислоты. Въ такомъ случаѣ раздѣленіе аспарагиновой кислоты и серина выгодно производить петролейнымъ эфиромъ еще въ стадіи эфировъ. Для аспарагиновой кислоты характерна довольно трудно растворимая мѣдная соль и, съ другой стороны, ея рѣзко

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 174 (1901).

<sup>2)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 173 (1901).

выраженный кислый вкусъ, которымъ она отличается отъ глутаминовой кислоты и, разумѣется, отъ другихъ аминокислотъ.

### Глутаминовая кислота.

При большомъ количествѣ безусловно рекомендуется сразу вслѣдъ за гидролизомъ протеина выдѣлить ее соляной кислотой въ видѣ трудно растворимой хлористоводородной соли, какъ это было подробно описано выше. Послѣ раздѣленія при помощи эфировъ остатокъ кислоты находится при аспарагиновой кислотѣ, гдѣ въ большинствѣ случаевъ необходимо повторить отдѣленіе при помощи крѣпкой соляной кислоты. Съ этою цѣлью сырую смѣсь обѣихъ кислотъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ крѣпкой соляной кислоты, даютъ остыть, насыщаютъ, если нужно, газообразной соляной кислотой и ставятъ въ ледъ или въ охладительную смѣсь на 1—2 часа. Даже небольшія количества глутаминовой кислоты выпадаютъ въ видѣ хлористоводородной соли, которую отсасываютъ черезъ азбестъ и очищаютъ кристаллизаціей изъ очень крѣпкой соляной кислоты. Чтобы получить отсюда свободную глутаминовую кислоту, соль растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ титрованного раствора щелочи въ количествѣ, какъ разъ достаточномъ для связанія соляной кислоты. Тогда, при достаточной концентрации раствора, довольно трудно растворимая въ холодной водѣ глутаминовая кислота выдѣляется въ видѣ кристалловъ. Чтобы добыть изъ фильтрата отъ солянокислой глутаминовой кислоты аспарагиновую и другія аминокислоты, его выпариваютъ, растворяютъ остатокъ въ водѣ и, кипятя съ окисью свинца, удаляютъ хлоръ по извѣстному способу. Очищеніе глутаминовой кислоты въ видѣ хлористоводородной соли предполагаетъ, конечно, что фенилаланинъ, солянокислая соль котораго трудно растворима въ избыткѣ соляной кислоты, заранѣе тщательно отдѣленъ въ видѣ эфира. Глутаминовую кислоту легко узнать по ея своеобразному, прѣсному и чуть-чуть кисловатому вкусу; для точнаго доказательства нужно, разумѣется, произвести элементарный анализъ свободной кислоты или хлористоводородной соли. При большомъ содержаніи количественное опредѣленіе глутаминовой кислоты относительно точно, такъ какъ ея отдѣленіе въ видѣ хлористоводородной соли изъ первоначальной смѣси продуктовъ распада даетъ хорошіе результаты. Зато полученіе изъ эфира очень несовершенно въ количественномъ отношеніи. Впрочемъ, выходъ становится лучше, если кипятить нѣсколько часовъ съ баритовой водой остатокъ отъ перегонки эфировъ и, удаливъ баритъ, осадить въ фильтратѣ глутаминовую кислоту въ видѣ хлористоводородной соли.

### Серинъ.

Его эфиръ находится преимущественно во фракціяхъ, которыя переходятъ подъ давленіемъ 0,5 мм. при температурѣ бани 100°—130°. О его выдѣленіи изъ смѣси эфировъ петролейнымъ эфиромъ сказано выше. Сырой эфиръ кромѣ серина содержитъ мѣняющіяся количества эфировъ аспарагиновой или глутаминовой кислотъ и кромѣ того еще продукты неизвѣстнаго состава. Его обмываютъ получасовымъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ съ избыткомъ концентрированной баритовой воды, затѣмъ точно осаждаютъ баритъ сѣрной кислотой и выпариваютъ фильтратъ подъ умень-

шеннымъ давленіемъ. При выкипячиваніи остатка абсолютнымъ спиртомъ часть примѣсей переходитъ въ растворъ, а серинъ остается въ остаткѣ. Его растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, при случаѣ отфильтровываютъ отъ трудно растворимаго остатка, обрабатываютъ животнымъ углемъ и оставляютъ просвѣтленную и сгущенную выпариваніемъ жидкость кристаллизоваться <sup>1)</sup>. Препарат идентифицируютъ по температурамъ плавленія и разложенія (около 245°) и по элементарному анализу.

Если хотять приготовить производное, рекомендуется избрать  $\beta$ -нафталинсульфосоединеніе <sup>2)</sup>. Полученный такимъ образомъ серинъ оптически-недѣятеленъ и идентиченъ съ рацемическимъ тѣломъ, получаемомъ при синтезѣ. Я, однако, думаю, что первоначально въ протеинахъ содержится оптически-дѣятельная форма, и что рацемизація наступаетъ лишь при гидролизѣ. Можетъ быть также, что среди продуктовъ распада есть и оптически-дѣятельная форма, но ее не такъ легко кристаллизовать, почему она до сихъ поръ могла ускользнуть отъ наблюденія.

Если количество серина относительно мало, примѣсь другихъ аминокислотъ, въ особенности аспарагиновой и глутаминовой, можетъ мѣшать кристаллизаціи. Въ такомъ случаѣ необходимо отдѣлить эти продукты въ видѣ мѣдной и хлористоводородной соли, какъ дѣлали при выдѣленіи серина изъ казеина. За подробностями я отсылаю къ соответствующей статьѣ <sup>3)</sup>.

Оксипролинъ (оксипирролидин- $\alpha$ -карбоновая кислота).

Его выдѣленіе особенно трудно, и было поэтому сдѣлано до сихъ поръ лишь въ немногихъ случаяхъ (желатина, казеинъ, оксигемоглобинъ, эдестинъ). Оно основано на удаленіи всѣхъ другихъ аминокислотъ—частью путемъ кристаллизаціи, частью по эфирному методу, частью осажденіемъ фосфорновольфрамовою кислотою. Тогда изъ послѣднихъ маточныхъ растворовъ можно выдѣлить кристаллизаціей оксипролинъ <sup>4)</sup>. Для идентифицированія рекомендуется  $\beta$ -нафталинсульфосоединеніе <sup>5)</sup>.

### Тирозинъ.

О его выдѣленіи послѣ гидролиза протеиновъ сѣрной кислотой сказано выше и не требуетъ дополненій. Пользуясь случаемъ, я считаю нужнымъ замѣтить, что сырой тирозинъ можетъ быть очень нечистъ, и что приготовленіе чистаго препарата вовсе не такъ легко, какъ обыкновенно думаютъ.

Часто встрѣчающуюся примѣсь лейцина лучше всего удалять по способу Габермана и Эрнфельда <sup>6)</sup>, кипяченіемъ съ ледяною уксусною кислотою, причемъ, повидимому, удаляются и другіе продукты. Но и тутъ, чтобы получить аналитически-чистый препаратъ, во многихъ случаяхъ необходима повторная кристаллизація изъ кипящей воды.

Всего легче приготовить чистый тирозинъ изъ шелка, потому что такой

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 36, 472 и 473 (1902).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 35, 3784 (1902).

<sup>3)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 39, 156 (1903).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 35, 2660 (1902).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. 35, 3785 (1902).

<sup>6)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 37, 18 (1902).



препаратъ содержитъ лишь очень малыя количества другихъ трудно растворимыхъ въ водѣ аминокислотъ, какъ лейцинъ и фенилаланинъ. Однако нужно замѣтить, что даже эготъ тирозинъ оптически не вполне однороденъ и содержитъ небольшія, но мѣняющіяся количества рацемического тѣла. Если хотять совершенно избѣжать рацемизированія тирозина или, вообще говоря, аминокислотъ, нужно производить гидролизъ протеина ферментами что, къ сожалѣнью, до сихъ поръ невозможно при шелкѣ.

### Диаминотриоксидодекановая кислота.

Этимъ именемъ Абдергальденъ и я обозначили кислоту  $C_{12}H_{24}N_2O_5$ , получающуюся изъ казеина и примѣшанную къ сырому тирозину. Она отличается отъ тирозина осаждаемостью фосфорновольфрамовою кислотою. По содержанію водорода она должна быть производнымъ предѣльной жирной кислоты и содержать группы, упомянутыя въ ея названіи. Мы должны были считать наше вещество инымъ, чѣмъ казеиновая кислота, которую Скраупъ <sup>1)</sup> описалъ за нѣсколько мѣсяцевъ до нашей статьи, такъ какъ оно сильно отличалось отъ препарата Скраупа не только по составу, но и по свойствамъ. Между тѣмъ, путемъ частной переписки мы узнали отъ г. Скраупа, что послѣ тщательной очистки его казеиновая кислота стала настолько похожа на одинъ изъ посланныхъ нами препаратовъ, что они, вѣроятно, тождественны.

Если, не смотря на это, мы сохраняемъ данное нами названіе, то лишь потому, что оно выражаетъ составъ соединенія. Мы можемъ къ этому прибавить, что наше изслѣдованіе было совершенно независимо отъ работы Скраупа, и что методъ выдѣленія нашего препарата не имѣетъ ни малѣйшаго сходства со способомъ Скраупа.

Аминокислота даетъ трудно растворимую мѣдную соль, въ которой два водорода замѣщены металломъ. Изъ этого никоимъ образомъ нельзя заключить объ ея двуосновной природѣ или, другими словами, о присутствіи двухъ карбоксильныхъ: доказательствомъ являются аналогичныя свойства изосерина <sup>2)</sup>.

Нашъ способъ изолированія аминокислоты мнѣ кажется болѣе удобнымъ, чѣмъ способъ Скраупа.

### Цистинъ и диаминокислоты.

Насчетъ выдѣленія цистина мнѣ не удалось пріобрѣсти новыхъ данныхъ. Поэтому я отсылаю къ подробному изслѣдованію К. А. Мернера <sup>3)</sup>. То-же самое относится къ диаминокислотамъ—аргину, лизину и гистидину, гдѣ благодаря превосходнымъ изслѣдованіямъ Дрекслея, Э. Шульце, Гедина и въ ихъ числѣ А. Косселя, мы даже располагаемъ очень хорошими количественными методами отдѣленія.

### Триптофанъ.

Такъ легко открывается въ протеинахъ при помощи извѣстныхъ цвѣт-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 1596 (1904).

<sup>2)</sup> E. Fischer u. H. Leuchs, Berl. Ber. 35, 3795 (1902).

<sup>3)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 34, 207 (1901).

ныхъ реакцій, что никакой новой пробы не нужно. Поэтому я имъ не занимался и отсылаю къ прекраснымъ изслѣдованіямъ Ф. Г. Гопкинса и С. В. Коля (Journ. of Physiol. 27, 418 и 29, 451).

Въ послѣднее время Скраупъ <sup>1)</sup> получилъ вѣсколько новыхъ аминокислотъ изъ казеина и клея. Далѣе Вольгемутъ <sup>2)</sup> считаетъ, что онъ открылъ еще одну аминокислоту въ остаткѣ эфировъ, полученномъ при гидролизѣ одного протенда печени (Leberproteids). Примѣнительно къ этимъ продуктамъ у меня вовсе нѣтъ опыта, а описаніе ихъ не таково, чтобы можно было съ точностью повторить ихъ выдѣленіе. Поэтому я не могу высказать опредѣленнаго мнѣнія о важности и достовѣрности этихъ наблюденій.

### Данныя эфирнаго метода (Estermethode).

Чтобы доказать высокую степень полезности эфирнаго метода, я хочу кратко перечислить полученные съ нимъ результаты.

При помощи его я открылъ пролинъ въ качествѣ продукта распада протениновъ, какъ въ оптически-дѣятельной, такъ и въ рацемической формѣ; послѣднюю не задолго передъ тѣмъ синтетически получилъ Вилльштеттеръ <sup>3)</sup>, а потомъ я <sup>4)</sup>; далѣе, я открылъ оксипролинъ. Диаминотриоксидодекавовая кислота, напротивъ того, была найдена безъ посредства эфировъ.

Гораздо большія услуги методъ оказалъ при выдѣленіи извѣстныхъ аминокислотъ. Въ прежнее время довольствовались открытіемъ тирозина, лейцина и аспарагиновой кислоты, а гликоколь или глутаминовую кислоту находили лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда ихъ бывало сравнительно много; теперь мы въ состояніи найти весь вышеприведенный рядъ моноаминокислотъ съ довольно большою степенью точности, если только ихъ количество не ничтожно мало.

Въ частности, нужно указать, что аланинъ и серинъ признаны теперь составными частями всѣхъ обыкновенныхъ протениновъ и по своему распространенію далеко превосходятъ гликоколь; въ прежнее время первый изъ нихъ былъ вѣрное найденъ только разъ—въ фибринѣ шелка, второй точно такъ же—только въ клѣѣ шелка.

Равнымъ образомъ открытіе  $\alpha$ -аминовалеріановой кислоты было равнѣе такъ необыкновенно трудно, что могло удался лишь случайно. Благодаря эфирному методу и эта задача существенно облегчилась. Для гликоколя, наконецъ, методъ не только позволяетъ точно распознать это вещество, но и даетъ возможность выдѣлить его въ количественномъ отношеніи довольно удовлетворительно.

Картина распространенія моноаминокислотъ въ протенинахъ, которая открывается намъ благодаря этому методу, существенно отличается отъ обычныхъ прежнихъ представленій. Если точность количественныхъ данныхъ, которыя въ большинствѣ случаевъ ниже дѣйствительныхъ, и заставляетъ желать лучшаго, то взаимоотношенія этихъ чиселъ имѣютъ значеніе,

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 37, 1596 (1904); Mon. für Chem. 25, 633 (1904); 26, 1343 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37, 4362 (1904).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 1160 (1900).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 34, 455 (1901).

которымъ не слѣдуетъ пренебрегать. Это позволило мнѣ сдѣлать различныя выводы о взаимной связи естественныхъ аминокислотъ между собою и съ углеводами; важѣйшіе изъ нихъ мнѣ хочется здѣсь повторить и дополнить.

Правильное нахожденіе лейцина, аланина и серина объясняется, быть можетъ, близкими отношеніями въ составѣ съ углеводами. Молекула лейцина имѣетъ то же число атомовъ углерода, какъ глюкоза, тогда какъ аланинъ и серинъ содержатъ половину этого числа, т. е. отвѣчаютъ молочной кислотѣ и глицерозѣ. То обстоятельство, что въ лейцинѣ, въ противоположность нормальной цѣпи глюкозы, углеродная цѣль развѣтвлена, не можетъ противорѣчить этому разсужденію, потому что, какъ извѣстно—это доказываетъ образованіе сахараина — при углеводахъ изъ нормальной углеродной цѣпи легко образуется ненормальная.

$\alpha$ -Аминовалеріановая кислота находится, по моему, въ такомъ же отношеніи къ пентозамъ, какъ лейцинъ къ гексозамъ.

Фенилаланинъ и тирозинъ наряду съ ароматическимъ остаткомъ снова содержатъ группу, состоящую изъ трехъ углеродныхъ атомовъ. Цистинъ совершенно такъ же, какъ серинъ, есть производное аланина.

Глутаминовая и аспарагиновая кислоты могутъ образоваться окисленіемъ аминовалеріановой кислоты или изъ лейцина. Что въ кругъ этого разсужденія можно ввести также и диаминокислоты, лизинъ и аргининъ, повѣстно само собою. Я хочу здѣсь напомнить, что уже Коссель <sup>2)</sup> указалъ на возможную связь этихъ основаній съ лейциномъ и углеводами и поэтому именно назвалъ ихъ гексоновыми основаніями. Дальше всего стоять, повидимому, гликоколь, который, впрочемъ, или вовсе отсутствуетъ въ нѣкоторыхъ важныхъ для живого организма протеинахъ, или же содержится въ нихъ въ подчиненномъ количествѣ.

Нужно еще обратить особое вниманіе на роль оксиаминокислотъ, простѣйшій представитель которыхъ, серинъ, распространенъ такъ широко. Я убѣжденъ, что въ бѣлкахъ найдутся и другіе представители этого класса: они образуютъ естественный мостъ между углеводами и простыми аминокислотами, причемъ нужно еще принять промежуточные продукты вроде глюкозамина.

Я вполне понимаю, что подобныя разсужденія лишены фактической основы, но я считаю ихъ небезполезными, потому что они могутъ возбуждающе дѣйствовать на экспериментальное изслѣдованіе. А что химическіе переходы между тремя большими классами органическихъ соединений, углеводами, бѣлками и жирами, составляютъ заманчивую задачу фیزیологической химіи—это не нуждается въ объясненіяхъ. Но, пользуясь случаемъ, я не могу умолчать и о томъ, что по моему мнѣнію подобныя спекуляціи легко попадаютъ мимо цѣли: въ литературѣ послѣднихъ лѣтъ есть достаточно предостерегающихъ тому примѣровъ.

Частью я самъ, частью мои сотрудники, въ томъ числѣ Э. Абдергальдевъ, примѣнили эфирный методъ къ такому большому числу протеиновъ, что мнѣ кажется стоитъ привести ихъ въ слѣдующей таблицѣ. Послѣдо-

<sup>1)</sup> Наприм. Fischer u. Abderhalden, Zeit. f. physiolog. Ch., 36, 276 (1902).

<sup>2)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 25, 175 (1898).



вательность принята хронологическая, а цитаты всё относятся къ «*Zeitschrift für physiologische Chemie*».

Казеинъ (33, 151; 35, 227 и 39, 155; 44, 23).

Фибринъ шелка (33, 177; 35, 221 и 39, 155).

Клей шелка (35, 221).

Альбуминъ яицъ (33, 412 и 46, 24).

Клей (желатина) (35, 70 и 42, 543).

Рогъ (36, 462).

Оксигемоглобинъ (36, 268 и 37, 484).

Эдестинъ (37, 499; 40, 249 и 44, 265 и 284).

Альбуминъ сыворотки (37, 495).

Циннъ (37, 508).

Сальминъ (41, 55).

Тимустиггинъ (41, 278).

Эластинъ (41, 293).

Глиадинъ (44, 276).

Глобулинъ сыворотки (44, 23).

Овомукоидъ (44, 44).

Бѣлокъ сосновыхъ сѣмянъ (45, 273).

Кънгутиинъ (45, 479).

Кератинъ лошадиныхъ волосъ и гусиныхъ перьевъ (46, 31 и 46, 40).

Бѣлковая тѣла Bence-Jones (46, 125).

Гидролизъ протеиновъ при помощи щелочей или ферментовъ.

Расщепленіе бѣлковъ щелочами почти такъ же давно извѣстно, какъ и кислый гидролизъ. Самое широкое употребленіе сдѣлалъ изъ него Шюттенбергеръ, употребившій для расщепленія концентрированную баритовую воду подъ давленіемъ и при температурѣ, доходившей до 200°. Онъ, конечно, получилъ нѣсколько вторичныхъ продуктовъ.

Я произвелъ всего лишь одинъ гидролизъ казеина ѣдкимъ кали—спеціально чтобы доказать, что и въ щелочномъ растворѣ образуется пролинъ <sup>1)</sup>. Гидролизъ происходитъ здѣсь медленнѣе, чѣмъ съ кислотой: при нагреваніи казеина съ пятернымъ количествомъ 10% раствора ѣдкаго натра до 100° біуретовая реакція почти исчезла лишь спустя 65 часовъ, и тогда удалось выдѣлить изъ жидкости довольно значительное количество пролина.

Несравненно важнѣе расщепленіе протеиновъ ферментами пищеварительнаго тракта. Большой рядъ опытовъ надъ дѣйствіемъ ферментовъ поджелудочной желѣзы <sup>1)</sup> однихъ и надъ комбинированнымъ дѣйствіемъ пепсина—соляной кислоты и панкреатина <sup>2)</sup> я произвелъ совмѣстно съ Э. Абдергальденомъ.

Если въ первомъ случаѣ пищевареніе продолжалось почти до исчезно-

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 35, 227 (1902).

<sup>2)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 39, 81 (1903).

<sup>3)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 40, 215 (1903).

венія біуретовой реакціи, среди продуктовъ распада современными методами нельзя было открыть пролина и фенилаланина, тогда какъ другія моноаминокислоты, какъ аланинъ, лейцинъ, аспарагиновая и глутаминовая кислота—получались. Былъ зато сложный безбіуретовый (abiuretes) продуктъ, нѣсколько похोдившій на искусственные полипептиды и при гидролизѣ соляной кислотой дававшій наряду съ аланиномъ, лейциномъ, глутаминовой и аспарагиновой кислотой большое количество пролина и фенилаланина. Эти наблюденія распространяются на казеинъ, эдестинъ, гемоглобинъ, глобулинъ сыворотки, яичный альбуминъ и фибринъ.

При послѣдовательномъ пепсиновомъ и панкреатиновомъ пищевареніи прямо изъ продуктовъ распада можно было выдѣлить довольно большое количество пролина и фенилаланина, а количество полипептидообразнаго вещества было меньше. Отсюда мы заключили, что по всей вѣроятности пролинъ есть истинная составная часть бѣлковой молекулы, и что, согласно со старыми воззрѣніями Кюне, ферментное пищевареніе не ведетъ къ полному распаду протеиновъ на аминокислоты; только прочная часть не есть уже обыкновенный пептонъ, какъ думалъ Кюне, а безбіуретовый продуктъ, отличающійся содержаніемъ пролина и фенилаланина.

На конечный результатъ не имѣть большого вліянія, производится-ли гидролизъ кислотами, щелочами или ферментами. Послѣдними продуктами распада являются аминокислоты, громадное большинство которыхъ образуется во всѣхъ трехъ случаяхъ. Насколько мы теперь знаемъ, единственнымъ исключеніемъ является триптофанъ, который при гидролизѣ кислотами большей частью, повидимому, разрушается. Но я считаю вполне возможнымъ, что найдутся и другіе легко разрушаемые продукты распада, которые хотя и могутъ выносить умѣренное дѣйствіе ферментовъ, но разрушаются сильными кислотами и щелочами. Уже по одному этому весьма желательно новое и болѣе основательное изученіе ферментативнаго гидролиза.

До сихъ поръ аминокислоты являются важнѣйшими продуктами гидролиза протеиновъ, веществами съ опредѣленнымъ строеніемъ; теперь возникаетъ вопросъ, дѣйствительно-ли это составныя части бѣлковой молекулы, стоящій того, чтобы рассмотреть его не только въ общихъ чертахъ, но и для каждаго продукта въ отдѣльности. Насколько я вижу по литературѣ, большинство изслѣдователей, занимавшихся этимъ вопросомъ, склонно думать, что первоначальное присутствіе въ протеиновой молекулѣ аминокислотъ, образующихся при ферментативномъ гидролизѣ, не подлежитъ сомнѣнію. Единственный, кто, насколько я знаю, отвергаетъ это воззрѣніе и даже при расщепленіи ферментами допускаетъ въ бѣлковой молекулѣ сложныя атомныя перемѣщенія—это О. Левъ <sup>1)</sup>. Но такъ какъ его доказательство весьма мало обосновано, то я не считаю нужнымъ долѣе этимъ заниматься.

И я нисколько не сомнѣваюсь, что тирозинъ, лейцинъ, аланинъ, триптофанъ и т. п., такъ легко образующіеся при панкреатическомъ расщепленіи бѣлка, являются его истинными составными частями; полученіе искусственныхъ полипептидовъ и отношеніе ихъ къ панкреатическому соку

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1905, Nr. 44, 604.

въ значительной степени подкрѣпило это старое, само по себѣ уже очень вѣроятное воззрѣніе. То, что вѣрно для тирозина и лейцина, можно принять и для гликокола и фенилаланина, хотя ихъ или вовсе не находили при панкреатическомъ пищевареніи, или только въ маломъ количествѣ.

Изъ опытовъ съ искусственными полипептидами, происходящими изъ гликокола и фенилаланина, можно даже заключить, что и нѣкоторые естественные ди- и трипептиды этихъ кислотъ по всей вѣроятности окажутъ сопротивленіе панкреатическому соку.

При пролинѣ и оксипролинѣ вопросъ, однако, обостряется сильнѣе. Я самъ поднялъ его сейчасъ же по открытіи пролина среди продуктовъ гидролиза протеиновъ и указалъ на возможность образованія пирролидинового кольца лишь какъ на вторичное явленіе, происходящее подъ вліяніемъ кислоты, изъ другой, нестойкой группировки <sup>1)</sup>. Я пробовалъ также, но безуспѣшно, превратить въ пролинъ аргининъ и орнитинъ, кипятя ихъ съ кислотами. Когда потомъ я нашелъ пролинъ и при гидролизѣ казеина щелочью <sup>2)</sup>, и когда наконецъ Абдергальденъ и я <sup>3)</sup> наблюдали въ своихъ опытахъ образованіе той же аминокислоты при комбинированномъ пищевареніи подъ вліяніемъ пепсина—соляной кислоты и панкреатина, ея вторичное происхожденіе мнѣ стало казаться очень невѣроятнымъ. Но въ послѣднее время С. П. Л. Зеренсенъ <sup>4)</sup> снова возбудилъ этотъ вопросъ, сдѣлавъ интересное наблюденіе, что полученная имъ  $\alpha$ -амино- $\delta$  оксивалериановая кислота при выпариваніи съ крѣпкой соляной кислотой отчасти переходитъ въ рацемическій пролинъ. Но до тѣхъ поръ, пока такое же превращеніе не будетъ констатировано при нагрѣваніи со щелочами или при послѣдовательномъ дѣйствіи пепсина—соляной кислоты и панкреатина, до тѣхъ поръ, кромѣ того, пока аминоксивалериановая кислота сама не будетъ найдена среди продуктовъ распада бѣлка—приведенныя мною доказательства, говорящія въ пользу первичной природы пролина, сохраняютъ свою силу. Я считаю также вполне возможнымъ, что и пролинъ и аминоксивалериановая кислота оба являются составными частями бѣлка, и что они образуются въ организмѣ или другъ изъ друга, или, по крайней мѣрѣ, первый изъ второй. Но даже если пролинъ и оксипролинъ оказались бы только вторичными продуктами, все-таки ихъ нахожденіе среди продуктовъ распада протеиновъ осталось-бы важнымъ фактомъ въ физиологической химіи, такъ какъ они дали косвенное указаніе на первичные продукты, и такъ какъ, кромѣ того, возможность образованія въ организмѣ пирролидиновыхъ производныхъ изъ протеиновъ остается по прежнему.

### Пептоны и альбумозы.

Какъ извѣстно, гидролитическій распадъ (Abbau) протеиновъ происходитъ въ нѣсколько фазъ, которыя, примѣнительно къ ферментативнымъ процессамъ, были предметомъ подробныхъ изслѣдованій со стороны физиолого-химиковъ. Но при всемъ уваженіи, которое я охотно оказываю рабо-

<sup>1)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 33, 169 (1901).

<sup>2)</sup> Zeit. f. physiolog. Ch. 35, 227 (1902).

<sup>3)</sup> Fischer u. Abderhalden, Zeit. f. physiolog. Ch. 40, 215 (1903).

<sup>4)</sup> Trav. du Laborat. Carlsberg 6, 137 (1905).



амъ Кюне, Гофмейстера, Неймейстера и др., я долженъ сознаться, что потреблявшіеся ими методы осажденія не могли дать чистыхъ продуктовъ при такихъ сложныхъ смѣсяхъ, какія образуются при распадѣ бѣлковъ, что поэтому различные сорта альбумозъ и пептоновъ, съ которыми оперируютъ физиологи, для химика могутъ лишь имѣть значеніе не поддающихся раздѣленію смѣсей. Ближайшая цѣль изслѣдованія въ этой области должна сводиться къ тому, чтобы выдѣлать изъ нихъ химически опредѣлимые, однородныя вещества. Но, по всей вѣроятности, безъ новыхъ, болѣе вѣроятныхъ методовъ раздѣленія этого нельзя будетъ достигнуть. Мой обшественный опытъ въ этой области еще очень скуденъ.

Кромѣ вышеупомянутыхъ опытовъ надъ перевариваніемъ казеина, при которыхъ было найдено безбіуретовое вещество, похожее на полипептидъ, совместно съ П. Бергеллемъ <sup>1)</sup>, болѣе подробно занимался лишь постепеннымъ гидролизомъ фибрина шелка и при этомъ впервые, мнѣ кажется, примѣнилъ комбинацію трехъ гидролитическихъ методовъ: расщепленіе кислотами, основаніями и ферментами.

Нерастворимый во вѣсѣхъ индифферентныхъ растворителяхъ фибринъ легко растворяется въ дымящей соляной кислотѣ, причемъ, по наблюденіямъ Вейля <sup>2)</sup> сперва образуется такъ называемый серикоинъ. Онъ потомъ подвергается дальнѣйшему гидролизу и переходитъ въ пептонообразный продуктъ. Отсюда при помощи панкреатина мы могли сполна выдѣлать тирозинъ. Образовавшійся теперь продуктъ все еще показывалъ реакцію пептоновъ. Но при нагрѣваніи съ баритовой водой онъ скоро утратилъ характерную для нихъ біуретовую реакцію, и изъ получившагося теперь продукта, путемъ кристаллизаціи и послѣдующаго приготовленія нафталинсульфосоединенія, намъ удалось выдѣлать вещество, которое согласно анализу и результату гидролиза должно было быть производнымъ пептида гликоколя и аланина.

Но такъ какъ намъ не удалось отождествить его съ синтетически полученнымъ  $\beta$ -нафталинсульфопроизводнымъ глицил-*d*-аланина и *d*-аланилглицина <sup>3)</sup>, а приготовленіе большихъ количествъ чистаго вещества встрѣтило препятствіе, то изслѣдованіе осталось неоконченнымъ дольше, чѣмъ я сумалъ. Въ послѣднее время я снова предпринялъ его совместно съ О. Абдергальденемъ; при помощи болѣе совершенныхъ методовъ отдѣленія пептидовъ отъ высшихъ пептидовъ и отъ аминокислотъ намъ удалось выдѣлать большое количество глицил-*d*-аланиноваго ангидрида и съ большою степенью вѣроятности доказать этимъ присутствіе глицил-*d*-аланина среди продуктовъ распада фибрина шелка <sup>4)</sup>.

Я надѣюсь, что эти наблюденія не останутся единственными, но по-жгать начало раціональной разработкѣ этихъ сложныхъ смѣсей.

### Строеніе и систематика протеиновъ.

Въ разсужденіяхъ о строеніи бѣлковыхъ тѣлъ въ химической и фізіо-

<sup>1)</sup> Карльсбадскій докладъ 1902 г. Авторефератъ см. Chem. Ztg. 1092, Nr. 80.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 21, 1407 (1888).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 36, 2592 (1903).

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 39, 752 (1906).

логической литературѣ нѣтъ недостатка. Тамъ можно встрѣтить всѣ переходы, начиная отъ скромныхъ сужденій насчетъ сѣпленія аминокислотъ, кончая претенціозными, въ высшей степени фантастическими формулами строенія. Насколько я могъ понять, большинство воззрѣній склоняется къ тому, что аминокислоты связаны на подобіе амидовъ. Подробнѣе всего развивалъ эту мысль Гофмейстеръ <sup>1)</sup>; овъ, конечно, не будетъ претендовать на авторство, такъ какъ всѣ синтетическіе опыты, направленные къ сочетанію аминокислотъ, между прочимъ открытіе глицилглицина <sup>2)</sup>, которые по времени предшествовали его статьѣ, основаны на томъ-же предположеніи.

Близкое сходство искусственныхъ полипептидовъ съ пептонами, особо выраженное въ отношеніи ихъ къ панкреатическому соку, и самый процессъ полученія глицил-*d*-аланиноваго ангидрида изъ шелка могутъ служить новымъ вѣскимъ доводомъ въ пользу вышеупомянутаго воззрѣнія. Ясно, что при такомъ способѣ сѣпленія изъ однихъ только извѣстныхъ до настоящаго времени аминокислотъ можно теоретически вывести внушительное число протеиновъ. Это подробно изложилъ Гофмейстеръ въ популярной формѣ. Конечно, картина становится особенно разнообразной при участіи аминодикарбоновыхъ кислотъ (аспарагиновой и глутаминовой) и диаминокислотъ (лизина, аргинина и т. п.).

Здѣсь же мнѣ хотѣлось обратить вниманіе и на то, что простое образованіе амидовъ является не единственно возможнымъ способомъ сѣпленія въ бѣлковой молекулѣ. Напротивъ того, я считаю даже весьма вѣроятнымъ, что тамъ встрѣчаются пиперазиновые кольца, которыя, по моимъ неоднократнымъ наблюденіямъ на искусственныхъ продуктахъ, легко открываются подъ вліяніемъ щелочи и снова образуются изъ дипептидовъ или ихъ эфировъ; съ другой стороны, многочисленные гидроксилы оксиаминокислотъ являются далеко не индифферентными группами въ бѣлковой молекулѣ. Последніе могутъ вслѣдствіе внутримолекулярнаго образованія ангидридовъ переходить въ группы сложныхъ или простыхъ эфировъ, и разнообразіе ихъ еще болѣе увеличилось бы, если бы мы приняла полноксиаминокислоты за вѣроятныя составныя части бѣлка. Нѣтъ никакого основанія развивать это воззрѣніе подробнѣе, но все-же мнѣ казалось нужнымъ указать на различныя возможности, дабы предупредить появленіе слишкомъ одностороннихъ воззрѣній, которыя могутъ стать помѣхой экспериментальному изслѣдованію.

Въ синтезѣ протеиновъ и различныхъ изъ сложныхъ производныхъ природа, насколько мы знаемъ, достигла высшей степени химическаго творчества, и это противорѣчило-бы всѣмъ даннымъ органической химіи и біологіи, если бы она ограничилась здѣсь лишь немногими типами.

Большое число аминокислотъ и ихъ постоянно мѣняющіяся количественныя отношенія уже показываютъ, что протеины гораздо разнообразнѣе по составу, чѣмъ углеводы и жиры. Если къ этому прибавить различныя возможности въ формахъ связей, на что я указалъ выше, то протеины пріобрѣтають такую химическую фізіономію, которая вполне отвѣчаетъ

<sup>1)</sup> Докладъ на собраніи натуралистовъ въ Карльсбадѣ 1902 г.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 34, 2868 (1901).

экземплярно разнообразнымъ цѣлямъ, съ какими употребляютъ ихъ природа въ постройки и управленія ихъ органовъ.

Что касается подраздѣленія протеиновъ, то я не многимъ лишь могу дополнить сдѣланный 4 года тому назадъ <sup>1)</sup> прекрасный докладъ А. Косселя «О современномъ состояніи химіи бѣлковыхъ веществъ». Его взглядъ, что химическая систематика должна прежде всего обращаться съ качествомъ и количествомъ образующихся при полномъ гидролизѣ аминокислотъ, и что лишь гораздо позже мы получили возможность питаться съ альбумозами и пептонами — этотъ взглядъ справедливъ и вѣренъ. Лишь число моноаминокислотъ возрасло, и картина ихъ распространения благодаря результатамъ эфирнаго метода существенно измѣнилась. Если оставить въ сторонѣ протамины, количество ихъ въ бѣлковыхъ веществахъ далеко оставляетъ за собою диаминокислоты, а въ нѣкоторыхъ скелетныхъ веществахъ (Gerüstsubstanzen), какъ фибринъ шелка, именно составнѣйшія изъ нихъ — гликоколь, аланинъ, серинъ и тирозинъ — являются главными составными частями.

Не смотря на выдающійся интересъ, который представляетъ для біологіи массовое присутствіе диаминокислотъ въ протаминахъ, предложеніе Косселя признать во всѣхъ бѣлкахъ существованіе «протаминоваго ядра» сдѣлать его исходнымъ пунктомъ для химической систематики, все-таки кажется мнѣ черезъ-чуръ смѣлымъ. Нельзя отрицать, что небольшія количества диаминокислотъ въ фибринѣ шелка или въ нѣкоторыхъ растительныхъ бѣлкахъ могутъ быть лишь примѣсями: потому что, какъ совершенно вѣрно замѣтилъ самъ Коссель, за протемнами нужно признать особенно большую способность образовывать смѣшанные кристаллы и такъ называемые твердые растворы. И даже если считать диаминокислоты составными частями молекулы, въ гигантскомъ комплексѣ онѣ все-таки могутъ быть распределены совсѣмъ иначе, чѣмъ въ протаминахъ.

Изложенные выше методы синтеза полипептидовъ такъ разнообразны, что допускаютъ полученіе многочисленныхъ и очень сложныхъ комбинацій естественныхъ аминокислотъ, если не бояться работы и издержекъ.

Но увеличивать безъ разбора число формъ не стоило-бы, пожалуй, труда. Важнѣе кажется мнѣ выгода, связанная съ приобрѣтеніемъ опыта въ экспериментальной обработкѣ синтетическихъ продуктовъ съ цѣлью выисканія новыхъ методовъ выдѣленія родственныхъ имъ естественныхъ соединений изъ пептоновъ. Полученіе глицил-*D*-аланиноваго ангидрида изъ шелка является тому первымъ примѣромъ. Поэтому я имѣю основаніе надеяться, что не въ очень продолжительномъ времени удастся изолировать и воспроизвести искусственно главнѣйшія составныя части естественныхъ пептоновъ и даже альбумозъ. Такъ какъ вслѣдствіе очень разнообразнаго состава протеиновъ придется имѣть дѣло съ большимъ числомъ отдѣльныхъ индивидуумовъ, то уже здѣсь потребуются много рабочихъ рукъ. Задача представляется несравненно болѣе трудной въ приложеніи къ естественнымъ бѣлкамъ: для воссозданія ихъ изъ первыхъ продуктовъ гидролиза

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34, 3214 (1901); русский переводъ: Ж. Р. Х. О. 33 (2), 201 (1901).



придется изобре́сти совершенно новые методы, и даже тогда, когда послѣдніе принципиально будутъ даны, примѣненіе ихъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ потребуетъ, вѣроятно, очень продолжительной работы. Поэтому можно спросить, будетъ-ли конечный результатъ соответствовать затраченному труду. По моему мнѣнію это зависитъ отъ той выгоды, которую будетъ въ состояніи извлечь отсюда біологическое изслѣдованіе, а выгода эта, въ свою очередь, зависитъ отъ способа осуществленія синтеза.

Если бы сейчасъ удалось, благодаря счастливому случаю, приготовить настоящій протеинъ путемъ какой-нибудь грубѣйшей реакціи, наприим. сплавленіемъ аминокислотъ въ присутствіи водудотнимающаго средства, далѣе, если-бъ можно было (что еще менѣе вѣроятно) отождествить искусственный продуктъ съ естественнымъ тѣломъ—это было бы ничтожнымъ приобрѣтеніемъ для химіи бѣлковыхъ веществъ, а для біологіи не дало бы рѣшительно ничего.

Такой синтезъ я сравнилъ бы съ путешественникомъ, который ѣдетъ черезъ страну въ скоромъ поѣздѣ и потомъ почти ничего не можетъ рассказать о ней. Положеніе бываетъ иное, когда синтезъ подвигается впередъ шагъ за шагомъ и строитъ молекулу ступень за ступенью, какъ я показалъ выше, на примѣрѣ полипептидовъ. Въ этомъ случаѣ синтезъ подобенъ пѣшеходу, медленно, съ напряженнымъ вниманіемъ ищущему себѣ дорогу, который долженъ испробовать много путей, пока найдетъ настоящій. Во время своего долгаго, труднаго странствованія онъ основательно познакомится не только съ географіей и топографіей страны, но и съ языкомъ и культурою ея обитателей. Когда онъ наконецъ придетъ къ своей цѣли, онъ будетъ въ состояніи ориентироваться въ каждомъ уголкѣ страны, и если напишетъ объ этомъ книгу, это станетъ возможнымъ и для другихъ людей.

Поэтому я считаю за счастье, что прежде чѣмъ достигнуть протеиновъ приходится изобре́тать для синтеза много новыхъ методовъ надстройки молекулъ (Aufbau), распознаванія, изолированія, и подробно изучать сотни промежуточныхъ продуктовъ. Вѣдь въ концѣ концовъ эти методы будутъ служить не только для полученія всѣхъ естественныхъ протеиновъ, и даже сверхъ того количества; съ ихъ помощью, по всей вѣроятности, удастся разъяснить природу многочисленныхъ и замѣчательныхъ продуктовъ превращенія протеиновъ, играющихъ такую большую роль въ видѣ ферментовъ, токсиновъ и т. п.

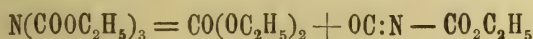
Во всякомъ случаѣ нужно ожидать, что основательная, производимая въ широкихъ предѣлахъ синтетическая работа сдѣлаетъ всю эту столь темную въ настоящее время область культурной страной химіи, откуда біологія заимствуетъ большую часть вспомогательныхъ средствъ, необходимыхъ ей для рѣшенія ея химическихъ задачъ.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

## Недокись углерода.

О. Дильса и Б. Вольфа <sup>1)</sup>).

Расщепляющее дѣйствіе фосфорнаго ангидрида на карбаминовокислые эфиры извѣстно уже давно: типичными примѣрами являются полученіе фенилизоціановаго эфира изъ эфира карбаниловой кислоты и описанное въ предшествующей статьѣ <sup>2)</sup> превращеніе азоттрикарбоноваго эфира въ карбоксетилизаціановый:



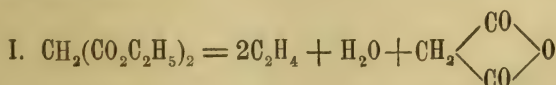
Аналогичныя же попытки расщепленія эфировъ, не содержащихъ въ молекулѣ азота, сколько намъ извѣстно, до сихъ поръ не приводили къ успѣху.

Несмотря на это намъ кажется въ высшей степени вѣроятнымъ, что реакціи, наблюдавшіяся въ случаѣ азоттрикарбоновоэтиловаго эфира, поймутъ также и съ большинствомъ эфировъ—а въ такомъ случаѣ можно предвидѣть синтезъ новыхъ формъ химическихъ соединений.

Наиболѣе интереснымъ намъ представлялось расщепленіе малоноваго эфира; его мы прежде всего и изучили.

Явленія, наблюдаемыя при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида на малоновый эфиръ, очень сходны съ тѣми, какія имѣютъ мѣсто при реакціи съ азоттрикарбоновымъ эфиромъ: выдѣляется этиленъ, немного углекислоты и, кромѣ того, газъ чрезвычайно рѣзкаго запаха.

Намъ удалось послѣ многочисленныхъ опытовъ этотъ газъ приготовить совершенно чистомъ состояніи и познакомиться съ его свойствами. Оказалось, что онъ реагируетъ, какъ ангидридъ малоновой кислоты: вода тотчасъ же превращаетъ его въ эту кислоту. Принимая во вниманіе этотъ фактъ и теченіе реакціи въ случаѣ азоттрикарбоноваго эфира, мы будемъ для случая расщепленія малоноваго эфира разсматривать лишь два наиболѣе вѣроятныхъ направленія процесса: либо выдѣляются 2 молекулы этилена и 1 молекула воды:



<sup>1)</sup> O. Diels, B. Wolff. Berl. Ber. 39, 689 (1906).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 39, 686.

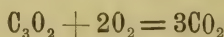
и тогда долженъ получиться нормальный малоновый ангидридъ; либо отщепляются 2 молекулы этилена и 2 молекулы воды:



и тогда образуется совершенно не содержащее водорода вещество. Какъ первое, такъ и второе должны реагировать какъ малоновый ангидридъ.

Физическія свойства новаго соединенія: его очень низкая температура кипѣнія ( $7^\circ$ ), невыносимый запахъ и непостоянство при обыкновенной температурѣ говорятъ сразу же противъ предположенія, что мы имѣемъ дѣло съ нормальнымъ малоновымъ ангидридомъ; но прямой и рѣшительный доводъ въ пользу правильности второй формулы даетъ элементарный анализъ: соединеніе не содержитъ вовсе водорода, а количество углерода въ немъ отвѣчаетъ расчету, произведенному по формулѣ  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Далѣе, молекулярный вѣсъ соединенія, рассчитанный изъ плотности пара, также отлично отвѣчаетъ формулѣ  $\text{C}_3\text{O}_2$ .

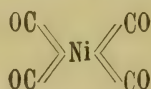
Наконецъ, правильность этой формулы доказана еще объемнымъ путемъ. Отмѣренный объемъ газа былъ сожженъ въ эвдіометрѣ съ избыткомъ кислорода. При этомъ газовые объемы до и послѣ взрыва оставались совершенно одинаковыми, какъ того и требуетъ уравненіе



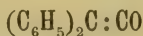
и послѣ поглощенія образовавшейся углекислоты количество оставшагося не прореагировавшимъ кислорода въ точности оказалось равнымъ расчетному.

Изъ этихъ аналитическихъ данныхъ слѣдуетъ съ достовѣрностью, что при расщепленіи малоноваго эфира фосфорнымъ ангидридомъ образуется вещество состава  $\text{C}_3\text{O}_2$  и строенія  $\text{CO:C:CO}$ .

Назовемъ его недоокисью углерода. Соединеніе по составу и свойствамъ поразительно напоминаетъ металлкарбонилы и прежде всего — изученный Л. Мондомъ вмѣстѣ съ К. Лангеромъ и Ф. Квинке <sup>1)</sup> никкельтетракарбонилъ



Это вещество также представляетъ легко летучую жидкость; при нагреваніи оно переходитъ, отщепляя окись углерода, въ металлическій никкель. Такимъ образомъ, какъ металлы, такъ и индифферентный углеродъ простымъ сочетаніемъ съ карбонильными группами превращаются въ летучія и легко реагирующія карбонильныя соединенія. Въ химическомъ отношеніи прежде всего слѣдуетъ отмѣтить чрезвычайно ясно выраженную способность недоокиси углерода къ присоединенію. Въ этомъ она напоминаетъ дифенилкетенъ,



добытый Г. Штаудингеромъ <sup>2)</sup> изъ дифенилхлорацетилхлорида.

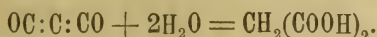
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 57, 751 (1890).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 1935 (1905).

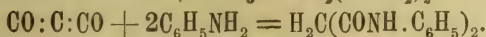
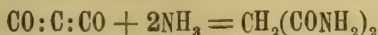


Дифенилкетень также содержитъ въ формулѣ группу  $>C:CO$  и, по мнѣнію Штаудингера, можетъ быть по способности къ присоединеніямъ сравниваемъ съ изоціановыми эфирами.

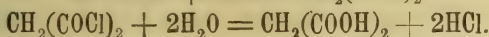
Недокись углерода уже на холоду реагируетъ съ водой съ образованіемъ малоновой кислоты:



Съ амміакомъ и анилиномъ она соединяется даже при температурахъ много ниже  $0^\circ$ ; при этомъ гладко получаются малонамидъ и малонанилидъ:

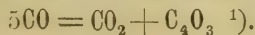


Также легко присоединяется сухой хлористоводородный газъ. Образуется хлорангидридъ малоновой кислоты, превращаемый водой при очень бурной реакціи въ малоновую кислоту:



Чрезвычайно своеобразное превращеніе претерпѣваетъ недокись углерода при саморазложеніи. Уже при обыкновенной температурѣ жидкое соединеніе въ теченіе одного дня превращается въ твердую аморфную темно-красную массу. Если превращеніе совершается при обыкновенной температурѣ, то образующійся продуктъ имѣетъ составъ приблизительно тотъ же, что и сама недокись; но при нѣсколько болѣе высокой температурѣ ( $37^\circ$ ) получаютъ при параллельномъ отщепленіи окиси углерода продукты, значительно болѣе бѣдные кислородомъ. Эти послѣднія, бѣдные кислородомъ вещества, растворимы въ водѣ только отчасти; первая—вполиѣ. Цвѣтъ растворовъ бурокрасный или даже темноозиновокрасный. Мы далеки отъ того, чтобы эти различнаго состава продукты превращенія недокиси углерода разсматривать, какъ химическіе индивидуумы; но мы не сомнѣваемся, что при нѣкоторой низкой температурѣ можно получить опредѣленные продукты разложенія.

Намъ кажется вѣроятнымъ, что саморазложеніе недокиси углерода ведетъ къ соединеніямъ аналогичнымъ или тождественнымъ съ тѣми, какія получили изъ окиси углерода Броди <sup>1)</sup> и Бертело <sup>2)</sup>. Оба эти автора, вѣроятно, представляли себѣ, что окись углерода распадается подъ вліяніемъ тихаго электрическаго разряда по уравненію



<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 169, 270 [1879].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. [2] 26, 101 [1876].

<sup>3)</sup> Окислу  $C_4O_3$  Бертело далъ также названіе недокиси углерода. Но, если даже это вещество дѣйствительно представляетъ настоящее химическое соединеніе—что намъ никоимъ образомъ не кажется вѣрнымъ—оно имѣетъ, во всякомъ случаѣ, очень сложное строеніе.

Такъ какъ, кромѣ того, названіе недокиси для этого описаннаго Броди и Бертело вещества не перешло въ учебники, то мы безъ малѣйшаго колебанія даемъ названіе недокиси просто построенному и точно характеризованному окислу  $C_3O_2$ .

Свойства  $C_4O_3$  очень сходны съ таковыми аморфныхъ продуктовъ разложенія недоокиси углерода.

Бертело также наблюдалъ и дальнѣйшее при нагреваніи распадѣніе своей недоокиси съ образованіемъ болѣе бѣднаго кислородомъ окисла по уравненію:



Образующійся  $C_8O_3$  при еще сильнѣйшемъ нагреваніи долженъ подвергаться дальнѣйшему обезкислороживанію.

Мы оставляемъ за собой точное изученіе недоокиси углерода и его продуктовъ превращенія; имѣемъ въ виду также перенести изученіе расщепляющаго дѣйствія фосфорнаго ангидрида на другіе эфиры; нами уже начато изслѣдованіе реакціи съ уксуснымъ эфиромъ.

### Недоокись углерода $OC : C : CO$ .

Приготавливается недоокись углерода очень удобно въ приборѣ, изображенномъ на прилагаемомъ рисункѣ 1.

6 к. с. чистаго малонового эфира медленно отгоняются при давленіи въ 12 миллиметровъ изъ маленькой колбы *a* черезъ длинную боковую согнутую трубку, которая отведена въ цилиндрической сосудъ *b* и достигаетъ почти дна его. Сосудъ *b* содержитъ большой избытокъ (около 200 гр.) тщательно распределеннаго въ стеклянной ватѣ фосфорнаго ангидрида; это—для того, чтобы проходящіе черезъ сосудъ пары малонового эфира встрѣчали возможно большую поверхность фосфорнаго ангидрида. Колба *b* стоитъ въ воздушной банѣ *f*, въ которой она нагревается до  $300^\circ$ . Съ *b* соединена хорошо охлажденная, широкая пробирка *c*, назначенная для того, чтобы задерживать слѣды механически уносимаго сюда малонового эфира. Къ ней примыкаетъ стеклянный сосудъ *d* формы, изображенной на рисункѣ; онъ охлаждается въ Дьюаровскомъ цилиндрѣ жидкимъ воздухомъ и служитъ для собиранія образующихся при реакціи этилена и недоокиси углерода. Наконецъ, къ этому послѣднему сосуду приспособлена еще предохранительная склянка *e* съ фосфорнымъ ангидридомъ, назначенная для сушенія воздуха, который долженъ попадать въ приборъ при окончаніи работы въ пустотѣ.

Передъ опытомъ безусловно необходимо сушить въ теченіе нѣсколькихъ часовъ при  $100^\circ$  всѣ сосуды, такъ какъ образующаяся при реакціи недоокись углерода боится воды. При помощи пробочекъ изъ стеклянной ваты, вставленныхъ въ соответственныхъ мѣстахъ соединительныхъ трубокъ, напр. при *g*, задерживаются механически уносимыя частички фосфорнаго ангидрида.

Цѣлый рядъ предварительныхъ опытовъ привелъ къ заключенію, что необходимо примѣнять большой избытокъ фосфорнаго ангидрида. Чтобы расщепить возможно полно 1 гр. малонового эфира, нужно около 30 гр. фосфорнаго ангидрида. Часть происходящей недоокиси углерода разлагается при высокой температурѣ съ образованіемъ окрашеннаго въ карминово-красный цвѣтъ вещества, вѣроятно тождественнаго съ продуктомъ, въ ко-

который превращается в чистое соединение. Это тело покрывает фосфорный ангидрид вязким красным слоем, благодаря чему прекращается действие фосфорного ангидрида на малоновый эфир. По окончании отгонки малонowego эфира закрывают стеклянный кран сосуда *d*, впускают воздух и соединяют открытую отводящую трубку сосуда *d* с маленькой U-образно согнутой стеклянной трубкой, по средине которой выдут шпатель и концы которой сужены. Эту U-образную трубку помещают в

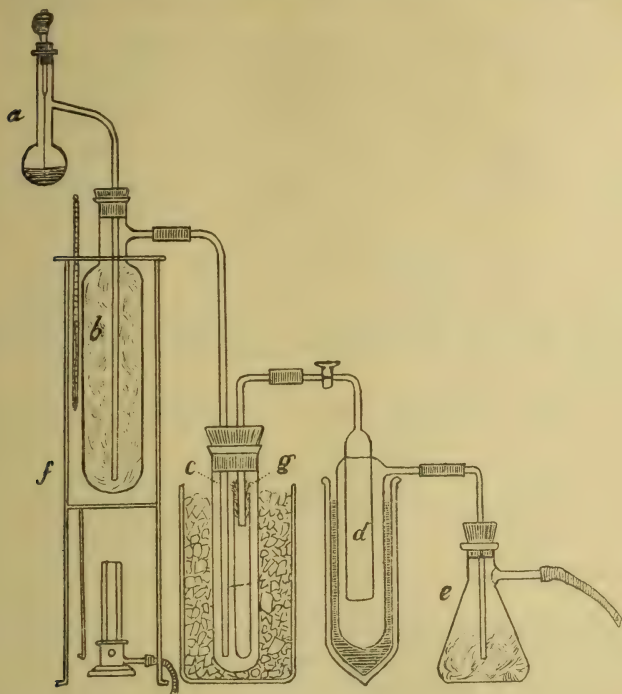


Рис. 1. Приборъ для полученіе недоокиси углерода.

охладительную смесь из жидкого воздуха и спирта ( $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$ ), вынимают сосуд *d* из Дьюаровского цилиндра и перегоняют при комнатной температуре скопившуюся в сосуде жидкость. Этилен улетучивается очень скоро—в сосуде *d* остается около 2 к. с. безцветной жидкости, состоящей из почти чистой недоокиси углерода; ее теплотой руки или при помощи какого-либо другого слабого источника тепла переводят в охлажденную U-образную трубку. Если желают некоторое время сохранить полученный таким образом препарат, запаивают суженные концы находящейся в охлаждающей смеси U-образной трубки, по возможности предохраняя при этом препарат от влажности. Для совершенной очистки вещества вышеописанную перегонку нужно повторить.

Элементарный анализ недоокиси сделан следующим образом: в звиненной U-образно согнутой шариковой трубке сгущается достаточное количество недоокиси. Затем трубку, не вынимая ее из охлаждающей



смѣси, запаиваютъ и взвѣшиваютъ при обыкновенной температурѣ. Непосредственно передъ сожженіемъ содержащая вещество U-образная трубка погружается въ жидкій воздухъ, вскрывается съ обоихъ концовъ и однимъ концомъ соединяется прямо съ трубкой для сожженія, другимъ съ содержащимъ воздухъ газометромъ.

Затѣмъ жидкій воздухъ замѣняютъ охладительной смѣсью температуры  $-50^{\circ}$  и пропускаютъ черезъ жидкость медленный токъ воздуха.

Сожженіе такимъ образомъ, протекаетъ совершенно нормально:

0,2219 гр. вещества дали	0,4273 гр. $\text{CO}_2$ ;	0,0034% $\text{H}_2\text{O}$
Для $\text{C}_3\text{O}_2$ рассчитано	C 52,94%;	H 0%;
найдено	C 52,52%;	H 0,17%;

### Объемный анализъ.

Въ градуированномъ эвдиометрѣ надъ ртутью собрано вещества при  $0^{\circ},760$  мм. 9,86 куб. сант. газа

+ кислородъ	104,5	»	»	»
Послѣ взрыва	104,1	»	»	»

Послѣ поглощенія образовавшейся углекислоты  $33\%$  жидкимъ кали (упругость пара 10,1 мм. при  $19^{\circ}$ ) получился объемъ газа 74,84 куб. см. ( $0^{\circ},760$  мм.).

Расчетъ объема углекислоты по уравненію даетъ:

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{O}_2 + 2\text{O}_2 &= 3\text{CO}_2 \\ 9,86 + 2 \times 9,86 &= 3 \times 9,86 = 29,58 \text{ к. с.} \\ 104,1 - 29,58 &= 74,52 \text{ (найд. 74,84).} \end{aligned}$$

### Опредѣленіе плотности пара по А. Гофманну.

Для введенія вещества въ барометрическую трубку мы воспользовались трубочкой, изображенной на прилагаемомъ рисункѣ 2.

Недокись углерода, предварительно охлажденная до  $-60^{\circ}$ , была перегнана въ очень маленькую, снабженную боковой отводящей трубочкой, пробирочку; капилляръ сосуда для взвѣшиванія при помощи просверленной каучуковой пробки погружался въ отогнанную недокись. Охлаждая при помощи жидкаго воздуха наружную пустую часть сосуда, быстро насасываютъ въ него вещество и замораживаютъ. Затѣмъ вытаскиваютъ капилляръ изъ пробирочки, тотчасъ же запаиваютъ его и черезъ нѣкоторое время сосудику взвѣшиваютъ. Послѣ этого уже при комнатной температурѣ капилляръ осторожно вводятъ въ наполненную ртуть измѣрительную трубку и нажатіемъ на стѣнку трубки отламываютъ его. Вещество такимъ образомъ, легко и гладко переводится въ пустоту Гофманновскаго аппарата въ формѣ газа: 0,1549 гр. вещества дали 118,7 к. с. пара при  $17^{\circ}$  надъ столбомъ ртути въ 429,5 мм.; барометръ — 775,5 мм.  $D$  было найдено = 2,335, откуда молекулярный вѣсъ — 68,18; расчетъ далъ для мол. вѣса  $\text{C}_3\text{O}_2$  — 68,0.

Недокись углерода представляетъ безцвѣтную, сильно преломляющую свѣтъ, чрезвычайно легко подвижную жидкость съ очень рѣзкимъ, напоми-

ающимъ акроленъ или горчичныя масла, запахомъ. Оно одинаково раздражаетъ глаза, носъ и органы дыханія. Вдыхаемые въ значительныхъ количествахъ пары ея причиняють приступы удушья. Температура кипѣнія соединенія при 761 мм. давленія  $17^{\circ}$ , но давленіе пара его и значительно ниже температуры кипѣнія все еще очень велико, отчего и происходятъ большія потери вещества при приготовленіи его; кипящій этиленъ уноситъ съ собой часть недокиси углерода. Недокись горитъ сильно коптящимъ пламенемъ съ яркосиней каймой.

Смѣшанная съ водой недокись тотчасъ же растворяется и этотъ растворъ при выпариваніи оставляетъ кристаллическую массу малоновой кислоты. При смѣшиваніи даже при температурѣ, лежащей далеко ниже нуля, недокись съ растворомъ анилина въ эфирѣ идетъ гладко соединеніе ихъ и образовавшійся анилидъ малоновой кислоты послѣ отсасыванія и перекристаллизаціи изъ спирта показываетъ правильную температуру плавленія ( $224^{\circ}$ ).

Такъ же энергично протекаетъ присоединеніе амміака. Фирный растворъ его превращаетъ недокись мгновенно въ алонамидъ, послѣ отсасыванія и перекристаллизаціи изъ кипящей воды показывающій точно температуру плавленія въ  $170^{\circ}$ .

Если собрать въ недокись углерода, находящуюся въ стеклянной трубкѣ, охлаждаемой жидкимъ воздухомъ, нѣсколько тщательно высушеннаго хлористоводороднаго газа испарить затѣмъ медленно при комнатной температурѣ вошедшіе въ реакцію газы, то въ трубкѣ остается рѣзко ахнущій жидкій хлорангидридъ малоновой кислоты. Такъ какъ данныя объ этомъ хлорангидридѣ въ литературѣ слишкомъ скудны, чтобы полученное вещество непосредственно ризнать за хлористый малониль, то мы испробовали его отношеніе къ одѣ и анилину: съ небольшимъ количествомъ воды вещество реагируетъ мгновенно при сильномъ разогрѣваніи, обильномъ выдѣленіи хлористаго одорода и кристаллизаціи малоновой кислоты. Съ анилиномъ въ эфирномъ растворѣ происходитъ также сильное разогрѣваніе и выдѣляются въ значительномъ количествѣ безцвѣтные кристаллы. Кристаллы были отсосаны, промыты для удаленія хлористоводороднаго анилина разбавленной соляной кислотой и растворены въ кипящемъ спиртѣ, откуда получено прекрасно кристаллизующееся соединеніе, по температурѣ плавленія ( $224^{\circ}$ )—малон-анилидъ.



Рис. 2. Трубка для взвѣшиванія недокиси углерода. Заштрихованная часть сдѣлана изъ массивнаго стекла.

### Саморазложеніе недокиси углерода.

Если оставить недокись, запаянную въ стеклянной трубкѣ, на 1—2 дня при температурѣ около  $15^{\circ}$ , то сперва наблюдается, что жидкость слабо окрашивается въ желтый цвѣтъ; затѣмъ образуются желтоватыя хлопья, принимающіе все болѣе и болѣе темные оттѣнки; наконецъ все содержимое трубки превращается въ совершенно твердую темнокрасную массу.

При растираніи она представляет почти черный порошок, дающій при повторныхъ анализахъ всегда различные результаты:

0,1706 гр. вещ. дали:	0,3260 гр. $\text{CO}_2$ ;	0,0066 гр. $\text{H}_2\text{O}$
0,1381 „ „	0,2598 „ $\text{CO}_2$ ;	0,0082 „ $\text{H}_2\text{O}$
0,1300 „ „	0,2843 „ $\text{CO}_2$ ;	0,0010 „ $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено, слѣдовательно, углерода: 52,11%; 52,31%; 59,64% и водорода: 0,4%; 0,68%; 0,08%.

Полученныя такимъ образомъ вещества растворяются уже въ холодной водѣ, притомъ съ чрезвычайно интенсивнымъ эозиновокраснымъ цвѣтомъ.

Гораздо быстрее протекаетъ разложеніе недоокиси прихѣрно при 37°. И въ этомъ случаѣ получается темнокрасный, очень твердый продуктъ, имѣющій по анализу слѣдующій составъ:

0,1089 гр. вещ. дали 0,3008 гр.  $\text{CO}_2$ ; 0,0122 гр.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено С 75,33%; Н 1,2%.

Странна здѣсь очень высокая цифра для водорода. Намъ кажется, она объясняется тѣмъ, что продуктъ чрезвычайно гигроскопиченъ: даже при отвѣшиваніи навѣска его увеличилась въ вѣсѣ на нѣсколько миллиграммовъ. Всѣ эти подробности должны быть разъяснены обстоятельнымъ и систематическимъ изслѣдованіемъ.

Въ водѣ вещество растворимо только отчасти. Растворъ въ этомъ случаѣ окрашенъ не въ эозиновокрасный, но въ темнобурый цвѣтъ. Если трубку съ недоокисью сразу довести до температуры въ 100°, введя ее въ пары кипящей воды, превращеніе происходитъ уже чрезъ нѣсколько мгновеній.

Д.

## Недоокись углерода.

М. Бертело <sup>1)</sup>.

Окись углерода обладаетъ свойствами тѣла, не доведеннаго до предѣла насыщенія, характернаго для углерода: двѣ атомности этого элемента въ ней насыщены, двѣ остаются свободными. Поэтому она, соединяясь прямо съ кислородомъ, образуетъ углекислоту, съ хлоромъ даетъ хлорокись  $\text{COCl}_2$ , съ сѣрой — сѣроокись  $\text{COS}$ ; тѣ-же соображенія привели меня къ опытамъ непосредственнаго соединенія  $\text{CO}$  съ щелочами; щелочи, аналогично образованію изъ  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при полномъ насыщеніи углерода, муравьиной кислоты, соединяются съ  $\text{CO}$  въ муравьинокислыя соли:



Характеръ ненасыщенности свойственъ цѣлому ряду органическихъ соединений; благодаря этому свойству они способны какъ присоединять къ себѣ другія вещества, такъ и самихъ себя, образуя въ послѣднемъ случаѣ полимеры и ихъ производныя.

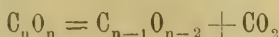
Въ частности, окись углерода можно уподобить метилену  $\text{CH}_2$ , углево-

<sup>1)</sup> М. Berthelot, C. R. 142, 533 (1906).



дороду, до сихъ поръ не выдѣленному, но полимеры котораго образуютъ рядъ этиленныхъ углеводородовъ  $C_nH_{2n}$  и ихъ производныхъ.

Аналогично метилеу окись углерода способна образовать рядъ полимеровъ  $C_nO_n$  и ихъ производныхъ. Какъ полимеры метилена могутъ, теряя водородъ, давать начало новымъ углеводородамъ еще меньшаго насыщенія: напр. ацетилену  $(CH_2)_2-H_2 = C_2H_2$ , алилену  $(CH_2)_3-H_2 = C_3H_4$ , кротолилену  $(CH_2)_4-H_2 = C_4H_6$ , диалилену  $(CH_2)_4-2H_2 = C_4H_4$ —такъ окись углерода при конденсаціи должна образовать, теряя кислородъ, параллельный этому рядъ производныхъ:  $(CO)_2-O = C_2O$ , что отвѣчаетъ ацетилену;  $(CO)_3-O = C_3O_2$ , что отвѣчаетъ алилену;  $(CO)_4-O = C_4O_3$ , что отвѣчаетъ кротолилену и т. д. Выдѣляющійся при этомъ кислородъ можетъ соединяться съ какой-нибудь молекулой окиси углерода, либо уже данной въ реагирующей системѣ, либо являющейся продуктомъ диссоціаціи полимера, согласно общей формулѣ:



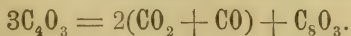
Рядъ недоокисей  $C_{n-1}O_{n-2}$  можетъ въ свою очередь, при помощи пирогенетическихъ реакцій, дать начало новымъ рядамъ недоокисей, болѣе конденсированныхъ и бѣдныхъ кислородомъ.  $C_{n-1}O_{n-p}$ . Вышеизложенное не является лишь теоретическимъ разсужденіемъ, но подтверждается и опытомъ, такъ какъ извѣстны четыре, образующіяся въ соответственныхъ условіяхъ, недоокиси.

1. Наиболѣе ранняя изъ нихъ была открыта Броди: это твердое тѣло, являющееся результатомъ продолжительнаго дѣйствія на окись углерода тихаго электрическаго разряда. Затѣмъ я ее изслѣдовалъ <sup>1)</sup>. Согласно моимъ анализамъ это вещество отвѣчаетъ формулѣ  $C_4O_3$ , т. е. ангидриду винной кислоты  $C_4H_6O_6-3H_2O$ .

Образованіе его слѣдуетъ изъ равенства  $5CO = C_4O_3 + CO_2$ .

Это ангидридъ кислоты, легко растворимый въ водѣ и въ спиртѣ; образуетъ нерастворимыя соли съ азотносеребряной солью, уксусносвинцовой солью, баритовой водой.

2. Это вещество при нагреваніи въ атмосферѣ азота до  $300^\circ-400^\circ$  разлагается съ образованіемъ равныхъ объемовъ углекислоты и окиси углерода; твердый продуктъ окрашенъ въ темный цвѣтъ и имѣетъ формулу  $C_8O_3$ :



Соединеніе отвѣчаетъ ангидриду диоксифталевой кислоты  $C_8H_6O_6$  и представляетъ въ группѣ недоокисей углерода ароматическій рядъ, аналогично образованію бензола изъ ацетилена—въ ряду углеводородовъ.

3. Эта новая недоокись въ свою очередь разлагается при нагреваніи, образуя соединеніе съ большимъ содержаніемъ углерода.

Процессъ постепеннаго разложенія недоокисей углерода аналогиченъ пирогенетическому разложенію углеводородовъ (выдѣленіе H и накопленіе C), а также превращеніямъ окисей металловъ, сопровождающихся выдѣленіемъ кислорода и накопленіемъ металла въ окиси.

4. На ряду съ этими уплотненными недоокисями углерода существуетъ,

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 10, 72.

какъ я показаль, еще одна недокись, по составу болѣе простая: она получалась въ опытѣ въ газообразномъ или парообразномъ состояніи вмѣстѣ съ избыткомъ окиси углерода <sup>1)</sup> и не сгущалась при помощи охладительныхъ средствъ, бывшихъ въ употребленіи въ 1891 г. Два ряда доводовъ приводить къ существованію этой недокиси.

I) При нагреваніи совершенно чистой окиси углерода до температуры, близкой къ  $550^{\circ}$ , недокись образуется параллельно съ углекислотой безъ отложенія малѣйшихъ слѣдовъ угля. Необходимый для образованія при этой реакціи углекислоты кислородъ доставляется нѣкоторой частью окиси углерода; но количество образующейся недокиси ограничено обратнымъ явленіемъ диссоціаціи. Я указаль въ другомъ мѣстѣ, что эта недокись, въ соответствіи съ своей большой летучестью, можетъ быть, отвѣчаетъ формулѣ  $C_2O$ .

II) Если вести опытъ съ окисью углерода въ тѣхъ же условіяхъ, но съ той только разницей, чтобы температура реакціи была повышена до краснаго каленія, то происходитъ отложеніе малаго количества свободного угля, соответственно кислороду, пошедшему на образованіе углекислоты и являющемуся продуктомъ разложенія недокиси. Но относительное количество этого свободного угля мало увеличивается, даже если повысить температуру до ярко краснаго каленія. Это обстоятельство въ связи съ образованіемъ угольной кислоты безъ параллельнаго отложенія свободного угля при болѣе низкой температурѣ показываетъ, что мы здѣсь не имѣемъ дѣла съ непосредственной диссоціаціей окиси углерода на углекислоту и свободный уголь: такъ какъ такая диссоціація должна бы быстро увеличиваться съ повышеніемъ температуры. Ключъ явленія находится въ начинающейся молекулярной конденсаціи окиси углерода, происходящей только въ опредѣленныхъ температурныхъ предѣлахъ. Теченіе реакціи, а вмѣстѣ съ тѣмъ и образованіе летучей недокиси, приостанавливается, такъ какъ недокись мало постоянна и разлагается при температурѣ выше таковой ея образованія, съ выдѣленіемъ угля.

Если эта газообразная или очень летучая недокись отвѣчаетъ формулѣ  $C_2O$ , то она не что иное, какъ ангидридъ гликолевой кислоты:  $C_2H_4O_3 - 2H_2O$  и первый членъ ряда  $C_{n-1}O_{n-2}$ , одно изъ высшихъ звеньевъ котораго представляетъ соединеніе, получаемое при тихомъ электрическомъ разрядѣ.

Согласно очень интересному мемуару, опубликованному О. Дильсомъ и Б. Вольфомъ въ номерѣ отъ 24 февраля журнала нѣмецкаго химическаго общества, теперь открыта и выдѣлена новая летучая недокись промежуточнаго состава  $C_3O_2$ . Это—жидкость, кипящая при  $+7^{\circ}$  и претерпѣвающая саморазложеніе. Авторы приготовили ее, дѣйствуя фосфорнымъ ангидридомъ на малоновый эфиръ; такимъ образомъ, эта недокись представляетъ ангидридъ малоновой кислоты.

Нельзя не привѣтствовать этотъ успѣхъ, но не слѣдуетъ исключительно за этимъ новымъ тѣломъ закрѣплять названіе недокиси; недокиси представляютъ цѣлую группу веществъ, а не какой-нибудь единственный видъ: должно не только считаться съ недокисями, уже извѣстными, но также предвидѣть близкое полученіе нѣсколькихъ новыхъ. Д.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. phys. [6] 24, 1891, 126.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

## Обзоръ работъ по радіоактивнымъ веществамъ.

(V).

Ю. З а л ь к и н д а.

Предлагаемая статья обнимаетъ собою работы, опубликованныя въ 1905 году. Число изслѣдованій, посвященныхъ изученію радіоактивныхъ веществъ, продолжаетъ все увеличиваться, и, кромѣ ряда книгъ и брошюръ (на нѣмецкомъ, англійскомъ, французскомъ, голландскомъ и венгерскомъ языкахъ), кромѣ ряда обзоровъ, изъ которыхъ нѣкоторые представляютъ большой самостоятельный интересъ <sup>1)</sup>, мы находимъ до 200 работъ, разбѣянныхъ въ разныхъ физическихъ и химическихъ журналахъ, включая и два специальныхъ—«Le Radium» (3 г. изданія) <sup>2)</sup> и *Jahrbuch der Radioactivitat und Electronik* <sup>3)</sup>. Изъ этихъ работъ большое число содержитъ новыя данныя относительно хода «радіоактивнаго измѣненія» (Radioactive Change, по Рутерфорду), т. е. относительно продуктовъ распада атомовъ радіоактивныхъ элементовъ, причемъ уже всѣ изслѣдователи одинаково признають теорію дезинтеграціи атомовъ. Много изслѣдованій посвящено также изученію радіоактивности природныхъ водъ, почвъ и горныхъ породъ. Ради удобства сравненія съ данными прошлыхъ лѣтъ мы будемъ излагать содержаніе новыхъ изслѣдованій, придерживаясь приблизительно того же порядка, что и при прежнихъ обзорахъ.

## 1. Вещества, обладающія радіоактивностью.

Радій. Къ тому, что было извѣстно о самомъ радіи, какъ химическомъ элементѣ, и о его соединеніяхъ, работы 1905 года не прибавили ничего. I. Даннь <sup>4)</sup> указалъ только на новый источникъ добыванія радія—радіоактивный пирсморфитъ, встрѣчающійся въ департаментѣ Саоны и Луары, въ окрестностяхъ Исси л'Эвекъ, и содержащій около 0,01 гр.

<sup>1)</sup> Rutherford, les problèmes actuelles de la radioactivité, Arch. sc. phys. et natur. 19, 31, 128.

<sup>2)</sup> Журналъ выходитъ въ Парижѣ, разъ въ мѣсяцъ; оригинальныя работы (больше, впрочемъ, переводныя) и рефераты отдѣльных работъ.

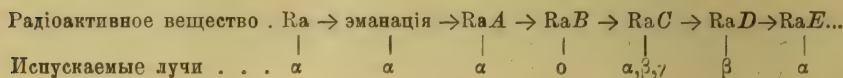
<sup>3)</sup> Издается въ Лейпцигѣ, подъ редакціей I. Штарка, по мѣрѣ накопленія матеріала; оригинальныя работы, обзоры, касающіеся отдѣльных вопросовъ радіоактивности и электроники и списокъ работъ въ этихъ областяхъ, появившихся въ другихъ изданіяхъ.

<sup>4)</sup> C. R. 140, 241.



радія на тонну, вслѣдствіе чего и приступлено уже къ технической обработкѣ этого минерала. Пироморфитъ этотъ вкрапленъ въ видѣ жилокъ въ кварцевыя и полевошпатевыя породы, которыя сами по себѣ не активны; происхожденія онъ несомнѣнно воднаго, такъ какъ жилки эти всегда влажны, а мѣстные источники весьма радиоактивны и сохраняютъ эту активность и послѣ полного удаленія эманации—значить содержать радій.

Итакъ, новыхъ данныхъ, относящихся къ соединеніямъ радія, къ его физическимъ и химическимъ свойствамъ, не прибавилось; зато продукты распада атома радія и самый ходъ его радиоактивнаго измѣненія изучались весьма энергично. Схема этого распада представлялась въ такомъ видѣ:



Первый изъ этихъ продуктовъ распада, эманация, является, какъ извѣстно, инертнымъ газомъ. Ея атомный вѣсъ принимается приблизительно равнымъ 100. В. Маковеръ <sup>1)</sup> попытался опредѣлить точнѣе атомный вѣсъ, изучая скорость диффузіи эманации черезъ пористыя стѣнки; по закону Грэма эта скорость обратно пропорціональна квадратному корню изъ атомнаго вѣса. Маковеръ собиралъ эманацию въ смѣси съ воздухомъ въ трубку надъ ртутью; сверху эта трубка была закрыта пористой пластинкой. Время отъ времени изъ трубки бралась проба, и опредѣлялась активность, что и служило мѣрой остававшейся въ трубкѣ эманации. Вводя поправку на утрату активности эманации, авторъ изъ трехъ рядовъ наблюденій вывелъ слѣдующія величины: 85,5; 97 и 99.

Р. Гофманнъ <sup>2)</sup> опредѣлялъ коэффициентъ растворенія эманации въ различныхъ жидкостяхъ (т.-е. отношеніе концентраціи эманации въ жидкостяхъ къ концентраціи ея въ воздухѣ); въ отличіе отъ Рауша и Траубенберга <sup>3)</sup>, давшихъ для этого коэффициентъ ( $\alpha$ ) величину  $\alpha = 0,32$ , Гофманнъ находитъ  $\alpha = 0,23$ . При повышеніи температуры величина  $\alpha$  падаетъ по прямой линіи, и для  $70^\circ$   $\alpha = 0,12$ . Значительно лучше растворяется эманация въ керосинѣ и толуолѣ (для перваго  $\alpha$  при  $-21^\circ$  равна 22,70, а при  $60^\circ$  все еще 7,01, для втораго  $\alpha$  при  $-79^\circ$  и  $+20^\circ$  соответственно равна 36,69 и 11,76).

Наиболѣе характернымъ отличительнымъ признакомъ каждого радиоактивнаго вещества является его радиоактивная константа,  $\lambda$ . Для эманации П. Кюри нашелъ  $\lambda = 2,02 \times 10^{-6}$ , а Рутерфордъ и Содди —  $\lambda = 2,16 \times 10^{-6}$ , откуда время потери эманацией половины силы опредѣляется въ 3,98 и 3,71 дня. О. Саккуръ <sup>4)</sup> еще разъ измѣрилъ эту константу и получилъ  $\lambda = 2,08 \times 10^{-6}$  (причемъ половина силы теряется въ 3,86 дня)—числа, лежащія по серединѣ между данными Кюри и Рутерфорда. Подтверждены были прежнія данныя также Говардомъ Бронсономъ <sup>5)</sup>, измѣнившимъ вѣскольکو обычный способъ измѣренія активности:

<sup>1)</sup> Philos. Mag. 9, 56.

<sup>2)</sup> Phys. Z., 6, 337.

<sup>3)</sup> Phys. Z. 5, 130.

<sup>4)</sup> Berl. Ber., 38, 1753.

<sup>5)</sup> Americ. Journ. Science, Silliman [4], 19, 185; Chem. Centr. 1905, I, 793.

вмѣсто того, чтобы изолировать ту пару квадрантовъ электрометра, которая соединена со стрѣлкой, и измѣрять скорость движенія послѣдней, онъ соединилъ эту пару съ землей черезъ большое сопротивленіе (воздухъ, ионизированный палочкой активнаго висмута). Какъ только сила тока въ измѣрительномъ приборѣ сравняется съ силою тока въ землю, такъ стрѣлка остановится, и отклоненіе ея послѣ остановки (а не скорость движенія) является мѣрой активности изслѣдуемаго тѣла.

Изъ другихъ работъ, относящихся къ эманации, укажемъ на количественное изслѣдованіе производимой ею іонизаціи В Дюана <sup>1)</sup>, вычислившаго, что единица эманации производитъ въ секунду  $2,1 \times 10^9$  іоновъ каждаго знака, и на сообщеніе Бателли и Маккароне <sup>2)</sup> о дальнѣйшихъ своихъ опытахъ, имѣвшихъ цѣлью установить, обладаетъ ли эманация электрическимъ зарядомъ; на этотъ разъ они сгущали ее жидкимъ воздухомъ, но, по прежнему, никакого заряда не нашли.

Превращеніе эманации въ гелій можно считать фактомъ окончательно установленнымъ. Гимстедтъ и Майеръ <sup>3)</sup> указываютъ, что единственнымъ оставшимся возраженіемъ была гипотеза поглощенія бромистымъ радіемъ гелія. Извѣстно, что водородистый палладій можно нагрѣть докрасна и удалить этимъ водородъ, и все же черезъ три дня при новомъ нагрѣваніи можно вновь замѣтить появленіе спектра водорода; даже еще разъ, при нагрѣваніи черезъ 8 дней, явленіе это повторяется, что объясняется тѣмъ, что съ поверхности водородъ уходитъ легко, но изъ глубины металлической пластинки выдѣляется лишь медленно. При своихъ опытахъ Гимстедтъ и Майеръ накачивали бромистый радій въ кварцевой запаянной трубкѣ такъ, что соль сублимировалась въ другой конецъ трубки, затѣмъ эвакуировали трубку, споласкивали водородомъ, вновь перегоняли бромистый радій на прежній конецъ трубки и вновь высасывали ртутнымъ насосомъ изъ нея газъ. Какъ бы крѣпко ни удерживался гелій радіемъ, — при перегонкѣ соли газъ долженъ былъ бы уйти. Между тѣмъ, черезъ 6 недѣль трубка давала, даже безъ нагрѣванія соли, ясный спектръ гелія; параллельные опыты съ бромистымъ баріемъ дали совершенно отрицательные результаты. Гизель <sup>4)</sup> запаялъ въ двухъ Гейсслеровыхъ трубкахъ по 50 миллигр. бромистаго радія, причемъ предварительно соль была нагрѣта почти до плавленія, а затѣмъ трубка тщательно эвакуирована. Спектръ гелія началъ появляться черезъ 2 недѣли. Интересно, что пространство, заполненное въ трубкѣ газомъ, свѣтится весьма мало; это показываетъ, съ какой жадностью поглощается эманация сухой радіевой солью.

За эманацией слѣдуетъ такъ называемая вторичная радиоактивность, представляющая смѣсь нѣсколькихъ продуктовъ. Какъ извѣстно, тѣла, активированныя радіемъ, при накачиваніи теряютъ силу, что и объясняется летучестью продуктовъ распада радія. Новое доказательство этому приводитъ Говардъ Бронсонъ <sup>5)</sup>, который нагрѣвалъ электрическимъ токомъ активированную радіемъ платиновую проволоку, находившуюся въ запаян-

<sup>1)</sup> C. R., 140, 581 и 786.

<sup>2)</sup> Physik. Z., 6, 161.

<sup>3)</sup> Annal. d. Phys., 17, 1005.

<sup>4)</sup> Berl. Ber., 38, 2299.

<sup>5)</sup> Amer. Journ. Science, Silliman, [4], 20, 60; Chem. Centr., 1905, II, 537.



ной трубкѣ; при этомъ активность прибора нисколько не мѣнялась, что и объясняется тѣмъ, что, улетучиваясь съ проволоки, вторичная активность садилась на стѣнки трубки. Если бы активность мѣнялась отъ накаливанія, то и сила трубки съ проволокой не могла бы остаться прежней. Далѣе, вторичная радиоактивность осѣдаетъ преимущественно на катодѣ или, вообще, отрицательно заряженныхъ тѣлахъ. Притомъ, Рутерфордъ показалъ, что количество скопляющейся въ данный промежутокъ времени на катодѣ активности зависитъ отъ количества эманации, но не зависитъ отъ давленія газа, съ которымъ эманация смѣшана, если только давленіе это выше извѣстнаго предѣла. В. Маверъ изслѣдовалъ <sup>1)</sup> распредѣленіе вторичной активности при низкихъ давленіяхъ. Оказалось, что въ этихъ случаяхъ количество осѣдающей на катодѣ активности зависитъ отъ давленія, а также отъ расстоянія между электродами. Имѣется даже извѣстный предѣлъ давленія, ниже котораго вторичная активность садится одинаково и на катодъ, и на анодъ, и на стѣнки сосуда. При томъ, если сосудъ великъ, то это предѣльное давленіе ниже, а при маломъ сосудѣ такое равномерное распредѣленіе вторичной радиоактивности идетъ уже и при сравнительно большихъ давленіяхъ. Всѣ эти явленія приводятъ автора къ выводу, что вторичная радиоактивность, въ противоположность прежнимъ взглядамъ, вовсе не заряжена положительнымъ электричествомъ при самомъ своемъ возникновеніи — иначе она при всякомъ давленіи осѣдала бы на катодъ. Отдѣльные опыты показали, что она не сгущается на положительныхъ іонахъ газа, ибо увеличеніе іонизаціи воздуха (напримѣръ, съ помощью х-лучей) не вліяетъ на распредѣленіе вторичной радиоактивности. Остается предположить, что частицы ея при столкновеніи съ молекулами газа теряютъ отрицательно заряженный электронъ, и при этомъ сами заряжаются положительно. Такая гипотеза удовлетворительно объясняетъ всѣ наблюденія: при низкомъ давленіи число молекулъ газа, а потому и число столкновеній съ частицами вторичной радиоактивности, мало, а потому послѣднія и не могутъ пріобрѣсти замѣтнаго положительнаго заряда. В. Джексонъ <sup>2)</sup> математическими вычисленіями показалъ, что эта гипотеза удовлетворительна и для объясненія количественныхъ данныхъ, полученныхъ Маверомъ.

Какъ извѣстно, вторичная радиоактивность, о которой только что говорилось, является смѣсью послѣдовательныхъ продуктовъ распада эманации, которымъ Рутерфордъ далъ имена  $RaA$ ,  $RaB$ ,  $RaC$ ,  $RaD$  и  $RaE$ . Изъ нихъ  $RaA$ ,  $RaB$  и  $RaC$  характеризуются быстротой своего измѣненія, тогда какъ послѣднія два тѣла разлагаются сравнительно весьма медленно. А именно, П. Кюри и Даниъ <sup>3)</sup>, на основаніи изученія кривыхъ потери активности, полагаютъ, что  $RaA$  измѣняется на половину въ 3 минуты, одинъ продуктъ (изъ  $RaB$  и  $RaC$ ) въ 21, а другой въ 28 минутъ. Эти же ученые показали, что одинъ изъ продуктовъ ( $RaB$ ) при накаливаніи улетучивается. Разсматривая кривыя, полученные при опытахъ съ перегонкой  $RaB$ , Рутерфордъ <sup>4)</sup> и даетъ именно для  $RaB$ —

<sup>1)</sup> Philos. Mag. 10, 256.

<sup>2)</sup> Philos. Mag. 10, 532.

<sup>3)</sup> C. R., 138, 683 и 748.

<sup>4)</sup> Radioactivity, 2-е изд., 390.



личину въ 21 минуту, а для  $RaC$ —въ 28. Въ этомъ случаѣ, однако, для совпаденія теоретическихъ кривыхъ съ опытными, ему приходится допустить, что скорость одного изъ этихъ разложеній зависитъ отъ температуры. Рутерфордъ хорошо понималъ всю важность такого допущенія: вѣдь это былъ бы единственный пока случай вліянія температуры на скорость радиоактивнаго процесса. Но именно такая исключительность дѣлала выводы Рутерфорда нѣсколько сомнительными. Нынѣ Г. Шмидтъ <sup>1)</sup> показалъ, что кривыя Кюри и Дання могутъ быть объяснены и безъ гипотезы о вліяніи температуры. Подробно разбирая работу французскихъ изслѣдователей, Шмидтъ находитъ полное соотвѣтствіе между теоріей и опытомъ, если только принять, что  $RaB$  разлагается на половину въ 28 минутъ, а  $RaC$ —въ 21 (а не наоборотъ, какъ предполагалъ Рутерфордъ).

Что касается лучей, испускаемыхъ этими продуктами, то опыты Кюри и Дання привели Рутерфорда къ заключенію, что  $RaA$  при разложеніи выслаиваетъ  $\alpha$ -лучи,  $RaC$ — $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , разложеніе же  $RaB$  не сопровождается вовсе испусканіемъ лучей («rayless change»). Г. Шмидтъ, въ цитированной выше работѣ, приводитъ новыя данныя по этому вопросу. Онъ изучалъ потерю силы активированнаго радіемъ листочка алюминія; кривая, понятно, рѣзко падала (соотвѣтственно распаденію  $RaA$ ), давала потомъ растянутый максимумъ (образованіе  $RaC$ ) и, наконецъ, медленно падала (распаденіе  $RaC$ ). Видъ кривыхъ, однако, рѣзко мѣняется, если поглощать  $\alpha$ -лучи тонкимъ слоемъ алюминія; наиболѣе характерна кривая при толщинѣ алюминія въ 0,05 мм. — здѣсь она сначала идетъ вверхъ, образуетъ черезъ 13 минутъ максимумъ и потомъ только начинается падать со скоростью, отвѣчающей распаденію  $RaC$ . По мнѣнію Шмидта, здѣсь возможно лишь одно объясненіе, а именно, что распаденіе  $RaB$  идетъ не безъ лучей, а напротивъ съ испусканіемъ лучей, но такихъ, которые, по своей поглощаемости, стоятъ между  $\alpha$  и  $\beta$ . Дѣйствительно, 0,05 мм. алюминія достаточно для поглощенія всѣхъ  $\alpha$ -лучей, но  $\beta$ -лучи проходятъ свободно и черезъ болѣе толстыя пластинки; между тѣмъ, Шмидтъ наблюдалъ замѣтное поглощеніе своихъ лучей при небольшомъ дальнѣйшемъ увеличеніи слоя алюминія. При разборѣ свойствъ  $\alpha$ -лучей мы увидимъ ниже, что и другими изслѣдователями были открыты лучи, по степени поглощаемости стоящіе между  $\alpha$  и  $\beta$ . Во всякомъ случаѣ, выводы Шмидта относительно того, что именно  $RaB$  ихъ испускаетъ, нуждаются въ дальнѣйшемъ подтвержденіи.

Очень интересные результаты дало новое изслѣдованіе Рутерфорда <sup>2)</sup>, произведенное надъ дальнѣйшими продуктами распада радія, отличающимися медленностью своего дальнѣйшаго превращенія. На этотъ разъ изучалась сила лучей, испускаемыхъ платиновой проволокой, бывшей почти 4 дня подъ дѣйствіемъ радія и оставленной затѣмъ на 24 часа, чтобы дать разложиться  $RaA$ ,  $RaB$  и  $RaC$ . Оказалось, что, послѣ этого, сила  $\beta$ -лучей все росла, достигла максимума черезъ 40 дней (половина максимума черезъ 6 дней) и затѣмъ уже осталась постоянной; кривая этого роста вполнѣ напоминала кривую возобновленія  $UgX$  въ очищенномъ урановомъ препаратѣ. Очевидно,

<sup>1)</sup> Physik. Z. 6, 897.

<sup>2)</sup> Philos. Mag. 10, 290; предварительное сообщеніе въ Nature, 71, 342.

$RaC$  сначала далъ продуктъ, измѣняющійся весьма медленно и — судя по отсутствію вначалѣ и  $\alpha$  и  $\beta$ -лучей — при своемъ разложеніи не испускающій вовсе лучей; этотъ продуктъ и слѣдуетъ назвать  $RaD$ . Его распаденіемъ образуется сравнительно быстро разлагающійся слѣдующій продуктъ —  $RaE$ , дающій  $\beta$ -лучи: тогда понятенъ и быстрый ростъ силы  $\beta$ -лучей и, главное, то, что черезъ 40 дней ихъ сила уже остается постоянной.

Сила  $\alpha$ -лучей, вначалѣ совершенно ничтожная, медленно, но неуклонно растетъ. Это можно объяснить лишь тѣмъ, что  $RaE$  разлагаясь, образуетъ  $RaF$  — дающій уже при своемъ распаденіи  $\alpha$ -лучи. По мѣрѣ медленнаго разложенія  $RaD$  все образуется  $RaE$ , успѣваетъ разложиться и даетъ  $RaF$  — продуктъ, очевидно, вновь разлагающійся очень медленно, вслѣдствіе чего успѣваетъ накопляться, — а потому и  $\alpha$ -лучи достигаютъ максимума лишь весьма медленно.

Характерныя явленія наблюдались Рутерфордомъ при накаливаніи активированной платиновой проволоки: при накаливаніи до  $1000^{\circ}$   $\alpha$ -лучи совершенно исчезли (значитъ,  $RaF$  улетучился), сила  $\beta$ -лучей сначала рѣзко падала (со скоростью половины силы въ 4,5 дня), а затѣмъ осталась при небольшой постоянной величинѣ (очевидно,  $RaE$  не улетучился и разложился, а  $RaD$  большей частью улетѣлъ, но небольшая часть осталась на проволоцѣ). Спустя нѣкоторое время вновь появились и  $\alpha$ -лучи, сила которыхъ росла сначала быстро (очевидно, по мѣрѣ перехода  $RaE$  въ  $RaF$ ), а потомъ очень медленно (оставшаяся часть  $RaD$  медленно давала все новыя количества  $RaE$ , а этотъ продуктъ переходилъ въ  $RaF$ ). Вся картина убѣдительно доказываетъ, что преемственность продуктовъ разложенія радія именно такова, какъ указано выше:  $RaD \rightarrow RaE \rightarrow RaF$ .

Кромѣ отношенія къ нагреванію, эти три продукта различаются и по химическимъ свойствамъ: всѣ они растворяются въ сильныхъ кислотахъ, но если въ этотъ растворъ погрузить палочку висмута, то осѣдаетъ только  $RaF$ , судя потому, что висмутъ испускаетъ только  $\alpha$ -лучи, и притомъ теряетъ активность по правильной логарифмической кривой (половину силы въ 143 дня). Какъ радиоактивная константа, такъ и свойство выдѣляться изъ раствора висмутомъ указываютъ на большое сходство  $RaF$  съ радіотеллуромъ. Мы вернемся ниже къ свойствамъ радіотеллура, и увидимъ, что дѣйствительно Рутерфордъ съ большимъ основаніемъ говоритъ о тождествѣ этого тѣла съ  $RaF$ .

$RaD$  разлагается, не испуская лучей, но мѣрой его распаденія можетъ служить сила  $\beta$ -лучей, разъ она достигла максимума, такъ какъ при этомъ количество образующагося  $RaE$  (значитъ и разлагающагося  $RaD$ ) равно количеству разлагающагося  $RaE$  (избѣряемому силой  $\beta$ -лучей). На основаніи своихъ наблюденій Рутерфордъ полагаетъ, что  $RaD$  разлагается на половину въ 40 лѣтъ; по его мнѣнію,  $RaD$  тождественъ съ радіосвинцомъ. Дѣйствительно, при изслѣдованіи образца радіосвинца черезъ 4 мѣсяца по его приготовленію оказалось, что сила  $\beta$ -лучей его остается постоянной, но  $\alpha$ -лучей — все возрастаетъ. Результаты работъ Гофманна, Гондера и Вельфля вполне подтверждаютъ предположеніе Рутерфорда; они показали, что радіосвинецъ при нагреваніи перестаетъ испускать  $\alpha$ -лучи (улетаетъ  $RaF$ ), что при осажденіи висмутомъ слабѣетъ сила у  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучей, но постепенно возвращается обратно (ибо  $RaD$  висмутомъ не осаждается). Всѣ



эти действия становятся полезными, если принять въ соображеніе, что съ момента приготовленія  $RaD$  къ нему начинаютъ примѣшиваться и  $RaE$ , и  $RaF$ ; очевидно, въ стареющихъ образцѣхъ радіосвинца должны заключаться всѣ три продукта.

Медленность разложеній  $RaD$ ,  $E$  и  $F$ ,—особенно перваго,—имѣетъ слѣдствіемъ то, что смѣсь этихъ продуктовъ, съ момента приготовленія увеличиваясь въ силѣ, достигнетъ максимума активности только черезъ 2,7 года и еще черезъ 180 лѣтъ будетъ обладать такой же силой, что и девять дней по изготовленіи. А. Эвъ <sup>1)</sup> указываетъ, что эти медленно разлагающіеся продукты осѣдаютъ на всѣхъ предметахъ въ лабораторіяхъ, такъ что, напримѣръ, изъ матеріаловъ, имѣющихся въ физической лабораторіи университета въ Монреалѣ, нѣтъ теперь возможности изготовить чувствительный электроскопъ. Обмываніе крѣпкой соляной кислотой уничтожаетъ 90% этой активности, такъ какъ при этомъ растворяется осѣвшая активная пленка. Если даже немедленно унести весь радій изъ лабораторіи, то все же, какъ видно изъ предыдущаго, активность лабораторіи росла бы еще 2—3 года. Впрочемъ, она не мѣшаетъ работать, такъ какъ измѣняется крайне медленно, такъ что можетъ быть принята постоянной.

До сихъ поръ всѣ наблюденія давали результаты, согласные съ теоріей дезинтеграціи атомовъ. Странными представлялись только приведенныя въ прошломъ обзорѣ данныя А. Фоллера <sup>2)</sup> относительно активности весьма малыхъ ( $10^{-3}$  —  $10^{-9}$  мгр.) количествъ радія: активность эта уменьшалась непропорціоально медленно уменьшенію количества радія, и, кромѣ того, весь радій исчезалъ (судя по активности) удивительно быстро (наприм.,  $10^{-4}$  мгр.  $RaBr_2$  въ 126 дней, а  $10^{-9}$  мгр. даже въ 15 дней). По существующимъ взглядамъ, активность строго пропорціоальна количеству вещества, а «продолжительность жизни» радія измѣряется не днями, а столѣтіями. Поэтому, А. Эвъ <sup>3)</sup>, а также Рутерфордъ <sup>4)</sup> повторили эти опыты, съ тѣмъ только различіемъ, что у Эва стеклянныя пластинки съ тонкимъ слоемъ радіевой соли, а у Рутерфорда растворъ, содержавшій  $10^{-6}$  мгр. радія въ 1 к. с., хранились въ закрытыхъ сосудахъ; оказалось, что результаты прямо противоположны даннымъ Фоллера: и пропорціоальность существуетъ, и сила не уменьшилась нисколько даже черезъ годъ. Вѣроятно у Фоллера радій просто осыпался съ пластинки. Впрочемъ, самъ Фоллеръ <sup>5)</sup> считаетъ свои прежніе выводы справедливыми, полагая, что работы Эва и Рутерфорда просто показываютъ, что въ замкнутомъ пространствѣ разложеніе радія идетъ иначе, чѣмъ на открытомъ воздухѣ. Но, съ другой стороны, Дугласъ Реджъ <sup>6)</sup> сообщаетъ, что у него стеклянная пластинка въ 0,25 кв. сант., на которой радія не могло быть больше  $\frac{1}{2000000}$  мгр. и относительно которой никакихъ мѣръ предосторожности принято не было, сохраняетъ свою активность безъ всякихъ измѣненій уже 17 мѣсяцевъ; не мѣняется активность и другой пластинки, въ 60 кв.

<sup>1)</sup> Nature, 71, 460.

<sup>2)</sup> Physik. Z., 5, 781.

<sup>3)</sup> Philos. Mag., 9, 708; Physik. Zeitschr., 6, 267.

<sup>4)</sup> Philos. Mag., 9, 711; Phys. Zeitschr., 6, 269.

<sup>5)</sup> Physik. Zeitschr., 6, 409.

<sup>6)</sup> Philos. Mag., 10, 183.



сант., на которой распределен был растворъ, заключавшій въ себѣ 1 мгр. радія. Такимъ образомъ, указаніе Фоллера на краткость существованія ничтожныхъ количествъ радія приходится признавать ошибочнымъ.

Къ тому же вопросу—о скорости распада радія—относится и большая работа Рутерфорда <sup>1)</sup>, гдѣ онъ ставитъ себѣ цѣлью опредѣлить количество испускаемыхъ радіемъ  $\alpha$  и  $\beta$  лучей. Для этого бралась алюминиевая или стеклянная пластинка, которая путемъ выпариванія раствора покрывалась очень тонкимъ слоемъ бромистаго радія. При выпариваніи удаляется эманация, и если дать нѣсколько часовъ на разложеніе  $RaA$ ,  $RaB$  и  $RaC$ , то остается слой чистаго радія. Въ 3 мм. надъ этой пластинкой, соединенной съ однимъ полюсомъ батареи, помѣщалась другая, соединенная съ электрометромъ; обѣ пластинки помѣщались въ пустотѣ и въ полѣ сильнаго магнита, для отклоненія отрицательныхъ электроновъ, сопровождающихъ, какъ мы увидимъ ниже,  $\alpha$ -лучи. Въ этихъ условіяхъ былъ произведенъ рядъ опытовъ, при разныхъ зарядахъ нижней пластинки и съ разными количествами радія, причемъ результаты получались всегда очень близкіе другъ къ другу. Выяснилось количество положительнаго электричества, несомато  $\alpha$ -лучами, и принимая зарядъ каждаго луча равнымъ обычному заряду іона ( $1,13 \times 10^{-19}$  кулоновъ), принимая, что только половина  $\alpha$ -лучей съ нижней пластинки направляется вверхъ, а другая идетъ внизъ и поглощается самой пластинкой, Рутерфордъ могъ вычислить, что 1 гр. чистаго радія даетъ въ 1 сек.  $6,2 \times 10^{10}$   $\alpha$ -лучей. При состояніи радиоактивнаго равновѣсія радій заключаетъ въ себѣ, однако, не одинъ, какъ въ этихъ опытахъ, а 4 продукта, дающихъ  $\alpha$ -лучи ( $Ra$ , эманация,  $RaA$  и  $RaC$ ), — слѣдовательно и общее число  $\alpha$ -лучей должно быть въ 4 раза больше, т. е.  $2,5 \times 10^{11}$  на 1 граммъ въ 1 секунду. Интересно, что въ одной изъ прежнихъ работъ Рутерфордъ вычислялъ то же количество  $\alpha$ -лучей на основаніи тепловаго эффекта радія и нашелъ число  $2 \times 10^{11}$ , т. е. довольно близкое.

Количество  $\beta$ -лучей, испускаемыхъ радіемъ, опредѣлено было Виномъ <sup>2)</sup> на основаніи величины положительнаго заряда, приобретаемаго изолированнымъ образцомъ радія вслѣдствіе потери отрицательнаго электричества вмѣстѣ съ  $\beta$ -лучами. Рутерфордъ, указавъ источникъ неточностей въ работѣ Вина, повторилъ эти опыты и нашелъ, что въ 1 сек. испускается  $7,3 \times 10^{10}$   $\beta$ -лучей, число, довольно близкое къ указанному выше для  $\alpha$ -лучей ( $6,2 \times 10^{10}$ ), какъ и должно быть, если принять во вниманіе, что  $\beta$ -лучи испускаются лишь однимъ продуктомъ распада радія ( $RaC$ ).

Установленіе числа  $\alpha$ -лучей, испускаемыхъ радіемъ, даетъ возможность Рутерфорду сдѣлать нѣсколько очень интересныхъ вычисленій, между прочимъ, относительно «жизни радія» и тепловаго эффекта, имъ производимаго. Число  $\alpha$ -лучей, испускаемыхъ чистымъ радіемъ, отвѣчаетъ числу распадающихся атомовъ; по приведеннымъ даннымъ оно равно  $6,2 \times 10^{10}$  въ 1 секунду или  $1,95 \times 10^{16}$  въ годъ. Такъ какъ 1 куб. с. водорода содержитъ  $3,6 \times 10^{19}$  молекулъ, а атомный вѣсъ радія 225, то 1 граммъ радія содержитъ  $3,6 \times 10^{21}$  атомовъ, изъ которыхъ  $1,95 \times 10^{16}$  въ годъ

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 10, 193; Nature, 71, 413.

<sup>2)</sup> Physik. Z. 4, 624.

лагается. Отсюда Рутерфордъ вычисляетъ, что радій разлагается на по-  
тину въ 1280 лѣтъ. Считая, что тепловой эффектъ радія зависитъ отъ  
ровъ  $\alpha$ -частицъ и изъ константъ  $\alpha$ -луча опредѣляя его кинетическую  
ргію въ  $5.9 \times 10^{-6}$  эрговъ, Рутерфордъ изъ числа  $\alpha$ -частицъ теоретиче-  
и вычисляетъ тепловой эффектъ радія и находитъ его равнымъ 126 гр.-ка-  
іямъ въ 1 часъ на 1 гр. радія. Кюри и Лабордъ нашли около 100 гр.-  
., что довольно близко подходитъ къ вычисленной величинѣ.

Впрочемъ, причины теплового эффекта радія нельзя еще считать выяс-  
ными. Рутерфордъ и Барнесъ полагаютъ, что теплота вызывается уда-  
и  $\alpha$ -частицъ; Пашенъ высказалъ мнѣніе, что причиной являются  $\gamma$ -лучи.  
очемъ, это послѣднее мнѣніе теперь можно считать окончательно оста-  
ннымъ. Повторивъ работу, Рутерфордъ и Барнесъ <sup>1)</sup> показали, что  
учи не вліяютъ вовсе на тепловой эффектъ радія, Кнутъ Ангстремъ <sup>2)</sup>  
шелъ къ тому же выводу, и, наконецъ, самъ Пашенъ <sup>3)</sup> отказался отъ  
ихъ выводовъ, убѣдившись, что ледяной калориметръ является слиш-  
ь неточнымъ приборомъ для подобныхъ опытовъ. Но и взгляды Рутер-  
да и Барнеса оспариваются Н. А. Гезехусомъ <sup>4)</sup>, по мнѣнію котораго  
чина теплового эффекта лежитъ не въ радіи, а въ окружающихъ тѣ-  
ъ <sup>5)</sup>: въ новой работѣ приводятся наблюденія надъ легко испаряю-  
иися тѣлами,—нафталиномъ и камфорой—вблизи которыхъ термометръ  
рѣвается въ то время, какъ сами тѣла охлаждаются,—а также опять  
ъ бромистымъ радіемъ. Соль эта находилась въ эбонитовой капсулѣ, а  
ѣненія температуры измѣрялись спаемъ термоэлемента; оказалось, что  
рѣваніе больше, когда радій прикрытъ алюминіевой или слюдяной пла-  
нкой. Притомъ чувствительность термоэлемента все слабѣетъ, чѣмъ  
ыше на него радій дѣйствуетъ; по прекращеніи дѣйствія, термоэле-  
тъ обнаруживаетъ небольшое охлажденіе по сравненію съ окружающимъ  
духомъ. Послѣднее явленіе при камфорѣ и нафталинѣ не наблюдается,  
ъ можетъ, вслѣдствіе слабости ихъ дѣйствія. Всѣ эти опыты и при-  
ять Н. А. Гезехуса къ убѣжденію, что причиной теплового эффекта  
ются поглощеніе окружающими тѣлами эманации, какія-либо возмож-  
и химическія реакціи, а также удары частицъ, между тѣмъ какъ дис-  
іация и наведенная радиоактивность стремятся охладить тѣло; когда  
сду этими противоположными эффектами устанавливается равновѣсіе,  
термоэлементъ уже къ дальнѣйшему дѣйствію радія нечувствителенъ.  
Всѣ предыдущія работы относились къ бромистому радію или раз-  
тривали ходъ распадація атома радія. Этотъ процессъ представляется  
нынѣшнимъ даннымъ въ слѣдующемъ видѣ:

ество.	Ra	→ эманация	→ RaA	→ RaB	→ RaC	→ RaD (RaPb)	→ RaE	→ RaF...
и. . . .	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$ ?	$\alpha, \beta, \gamma$	$\alpha$	$\beta, \gamma$	$\alpha$
мя раз-								
ненія ве-								
ства на								
овину	.1280 лѣтъ	3,86 дн.	3 мин.	28 мин.	21 мин.	40 лѣтъ	6 дней	143 дн..

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 9, 621.

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr., 6, 685.

<sup>3)</sup> Physik. Zeitschr., 6, 97.

<sup>4)</sup> Ж. Р. Ф. О. 37, 1.

<sup>5)</sup> См. также Ж. Р. Ф. О. 35, 525, или 36, II, 30.



Интересно было бы установить и конецъ этого превращенія, такъ какъ, очевидно, на  $RaF$  радиоактивное превращеніе не кончается. Въ прежнихъ работахъ высказывалось мнѣніе, что конечнымъ пунктомъ является атомъ гелія, но теперь Рутерфордъ скорѣе сближаетъ атомъ гелія съ  $\alpha$ -лучемъ, по величинѣ, дѣйствительно, близкимъ къ атому гелія. Это мнѣніе находитъ извѣстное подтвержденіе и въ томъ фактѣ, что не одинъ радій, а и активій, какъ мы увидимъ ниже, образуетъ гелій. Если бы  $\alpha$ -лучъ дѣйствительно представлялъ бы собою атомъ гелія, то на пути отъ радія до  $RaF$ , атомъ радія терялъ бы въ всѣхъ  $4 \times 5 = 20$  единицъ, и въ результатѣ получился бы атомъ, вѣсомъ въ 205, то-есть очень близкій къ свинцу. Возможно, поэтому, что именно атомъ свинца и является стойкимъ продуктомъ распада атома радія; во всякомъ случаѣ, всѣ минералы, содержащіе радій, содержатъ и свинецъ.

Съ другой стороны, приведенный нами рядъ превращеній атома долженъ быть дополненъ и слѣва: въ прошломъ обзорѣ было указано, что рядъ ученыхъ считаетъ радій продуктомъ распада урана. Новыя работы подтвердили, въ общемъ, эту мысль, но выяснили, что дѣло тутъ сложнее, чѣмъ предполагали. Такъ, Болтвудъ <sup>1)</sup> изслѣдовалъ еще цѣлый рядъ урановыхъ минераловъ, опредѣляя въ нихъ радій (по количеству отдаваемой эманации) и уранъ (аналитическими методами), и нашелъ, что повсюду отношеніе между количествами этихъ элементовъ сохраняетъ постоянную величину. Въсѣхъ съ Рутерфордомъ <sup>2)</sup> онъ нашелъ это отношеніе  $Ra : U = 7,4 \times 10^{-7}$ . Фр. Содди продолжалъ свои наблюденія надъ килограммомъ совершенно очищеннаго отъ радія азотнокислаго урана. Работая въ новой лабораторіи, не зараженной радіемъ, онъ нашелъ <sup>3)</sup>, что черезъ 18 мѣсяцевъ этотъ килограммъ урановой соли содержалъ  $1,5 \times 10^{-9}$  мгр. радія, хотя по теоріи (принимая скорость распада урана въ миллионъ разъ меншей, чѣмъ у урана) слѣдовало бы получить радія въ 500 разъ больше. Болтвудъ <sup>4)</sup> ставилъ подобные же опыты съ 100 гр. азотнокислаго урана, но даже черезъ годъ не могъ найти и слѣда радія, такъ что, по его мнѣнію, превращеніе въ радій, если шло, то по крайней мѣрѣ, въ 1600 разъ медленнѣе теоріи. Такая медленность процесса можетъ зависѣть оттого, что уранъ превращается въ радій не непосредственно, а черезъ одинъ или вѣскольکو очень медленно превращающихся продуктовъ, которые при своемъ превращеніи лучей не испускаютъ, а потому и не могутъ быть обнаружены. Въ этомъ случаѣ превращеніе совершенно чистаго урана должно сначала идти на видъ гораздо медленнѣе теоретическаго, а потомъ—когда эти продукты успѣютъ накопиться—наоборотъ, быстрѣе. В. Веземъ <sup>5)</sup> бралъ нарочно не очищенную соль урана, рассчитывая, что въ ней эти промежуточные продукты должны уже имѣться—и, дѣйствительно, черезъ мѣсяцъ могъ уже констатировать возрастаніе содержанія радія. Руководствуясь тѣми же соображеніями, Р. Стреттъ <sup>6)</sup> из-

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 9, 599.

<sup>2)</sup> Am. Journ. Sc., Silliman, [4], 20, 55; Chem. Centr., 1905, II, 536.

<sup>3)</sup> Nature, 71, 294.

<sup>4)</sup> Amer. Journ. Sc., Silliman, [4], 20, 239; Chem. Centr., 1905, II, 1013.

<sup>5)</sup> Nature 71, 318, W. C. D. Whetham.

<sup>6)</sup> Nature, 72, 365.



ислѣдовали смоляную руду, гдѣ вмѣстѣ съ ураномъ должны находиться и эти продукты; оказалось, что спустя  $3\frac{1}{2}$  мѣсяца послѣ тщательнаго отдѣленія радія можно было ясно замѣтить возрастаніе количества отдѣляемой рудой эманация радія. Точныхъ измѣреній авторъ не успѣлъ еще произвести.

Радиоактивность самого урана была изслѣдована Герб. Макъ-Кой <sup>1)</sup>, который измѣрялъ силу цѣлаго ряда урановыхъ соединений при различной толщинѣ слоя, что дало ему возможность ввести поправку на поглощеніе учей самимъ веществомъ и вычислить истинную активность этихъ тѣлъ; на оказалась строго пропорциональной содержанію въ нихъ урана, что и огласно съ положеніемъ, по которому радиоактивность есть свойство атома элемента. Беккерель <sup>2)</sup> показалъ, что  $UgX$  не только увлекается при химическомъ осажденіи раствора, но что даже сажа, брошенная въ растворъ торнаго урана, по отфильтрованіи получается сильно активной. Сжигая е, онъ получилъ черныя зерна, очень активныя, дававшія съ соляной или азотной кислотами зеленое окрашиваніе, свойственное солямъ урана. Впрочемъ, характеръ этого активнаго вещества не выясненъ; можетъ быть, здѣсь имѣется и не  $UgX$ . Было еще одно наблюденіе, дававшее надежду открыть новый, кромѣ  $UgX$ , продуктъ распада урана: если обработать эфиромъ растворъ урановой соли, то, какъ показали Мейеръ и Швадлеръ <sup>3)</sup>, извлекается чистый уранъ, безъ  $UgX$ ; и вотъ, если изъ оставшейся соли выдѣлать кристаллы азотнокислаго урана, то ихъ  $\beta$ -лучи сначала уменьшаются въ силѣ, неправильно, со скоростью половины въ 2 дня, а не въ 22, какъ имѣло бы. Такія кривыя получаются, если имѣется смѣсь нѣсколькихъ продуктовъ. Это явленіе было подробно изучено Годлевскимъ <sup>4)</sup>, который пришелъ къ выводу, что здѣсь нѣтъ новыхъ продуктовъ, а дѣло просто зависитъ отъ того, что  $UgX$  лучше растворимъ въ водѣ, а потому при кристаллизаціи сначала выдѣляется чистый уранъ, и только верхніе слои кристалловъ содержатъ  $UgX$ , который затѣмъ уже диффундируетъ вглубь кристалла, образуя твердый растворъ.

Торій. Гофманъ и Цербанъ считаютъ чистый торій не активнымъ, считая, что только примѣсь урана активнуетъ торій. Дѣйствительно, всѣ почти торіевые минералы содержатъ уранъ, что, въ дополненіе къ прежнимъ изслѣдованіямъ, подтвердилъ и Р. Стреттъ <sup>5)</sup>; по радиоактивности торія и урана совершенно различны. Между тѣмъ, въ послѣднее время Баскервиль и Ф. Цербанъ сообщили <sup>6)</sup> новый случай полученія недѣйствительнаго торія: при изслѣдованіи одного южно-американскаго минерала, похожего на обыкновенный славенецъ, они нашли, что онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ углекислаго барія съ примѣсью торія. Но когда этотъ торій былъ выдѣленъ, то онъ оказался совершенно недѣйствительнымъ, и фотографическая пластинка оставалась неизмѣненной даже при экспозиціи въ 90 часовъ. Если, такимъ образомъ, существованіе неактивнаго торія надо

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 391.

<sup>2)</sup> C. R., 141, 87.

<sup>3)</sup> Sitz. Ber. der Wien. Akad., Mat.-natur. Klasse, 113, Abt. II, 1507.

<sup>4)</sup> Philos. Mag., 10, 45.

<sup>5)</sup> Nature, 72, 190; Proceed. Roy. Soc., 76, 88 и 312.

<sup>6)</sup> Chemic. News, 91, 74.

считать доказаннымъ, то, съ другой стороны, появились сообщенія о ненормально сильныхъ торіевыхъ соединеніяхъ. До сихъ поръ послѣднія, какъ и слѣдовало, были тѣмъ активнѣе, чѣмъ больше содержали самого торія; Гаррисонъ Мартиндель <sup>1)</sup> измѣрилъ силу цѣлаго ряда солей торія съ органическими кислотами, но и его данныя оказались нормальными. Между тѣмъ, Эльстеръ и Гейтель <sup>2)</sup> выдѣлили изъ отложений Ваденъ-Ваденскихъ минеральныхъ водъ осадокъ, который давалъ больше торіевой эманации, чѣмъ равное по вѣсу количество металлическаго торія. Точно также Гизель <sup>3)</sup> выдѣлилъ изъ монацита 0,04 гр. окиси торія, которая была въ 10 разъ активнѣе самого торія, хотя по характеру радиоактивности ничѣмъ отъ него не отличалась. Всѣ эти факты показывали, что обычно наблюдаемая активность торія зависитъ не отъ него самого, а отъ другого тѣла, болѣе активнаго, которое въ громадномъ большинствѣ случаевъ сопровождаетъ торій.

Существованіе такого тѣла было окончательно установлено изслѣдованіями О. Гана <sup>4)</sup>, которыя были имъ произведены надъ 18 грамм. углекислыхъ солей металловъ второй группы, выдѣленныхъ изъ 250 килогр. торіанита (минерала съ острова Цейлона). Желая выдѣлить радій, Ганъ обратилъ эти соли въ бромистыя и сталъ фракціонированно ихъ кристаллизовать. Какъ и всегда, первыя порціи содержали большую часть радія и были соотвѣтственно наиболѣе активны; но ненормально было то, что, начиная съ 5-ой фракціи, активность стала вновь увеличиваться, что указывало на присутствіе въ маточномъ растворѣ еще одного, кромѣ радія, активнаго элемента. Гану не удалось выработать достаточно удобнаго метода для его отдѣленія; пока онъ пользуется свойствомъ этого элемента увлекаться осадками и примѣняетъ нѣсколько способовъ <sup>5)</sup>. Такъ онъ прибавляетъ къ раствору каплю желѣза, осаждаетъ углеаммоніевой солью, фильтруетъ и слегка нагреваетъ растворъ, причемъ садятся весьма активныя хлопья, содержащія, повидимому, желѣзо и новый элементъ; одинъ разъ онъ осадилъ слабо подкисленный соляной кислотой растворъ щавелевой кислотой и затѣмъ его нагрѣлъ, — часть осадка не растворилась и оказалась сильно активной. Этимъ путемъ одинъ разъ были получены 10 mgr. щавелевой соли, которые, по сравненію съ 50 гр. азотнокислаго торія, оказались въ 100000 разъ активнѣе торія; другой препаратъ, 10,9 mgr. буроватаго осадка отъ углеаммоніевой соли, былъ даже въ 690000 разъ сильнѣе торія. А между тѣмъ изслѣдованія Гана убѣдительно доказываютъ, что мы имѣемъ дѣло именно съ торіевой активностью: новый элементъ даетъ эманацию, теряющую половину силы въ 51 сек., и вторичную радиоактивность, уменьшающуюся на половину въ  $10\frac{1}{2}$  часовъ. Кромѣ того, растворъ, вполнѣ очищенный отъ радія, былъ осажденъ амміакомъ, и тогда въ фильтратѣ удалось доказать присутствіе Th X. Ганъ предлагаетъ

<sup>1)</sup> Pharmaceut. Journ., [4], 21, 149; Chem. Centr., 1905, II, 881.

<sup>2)</sup> Physik. Z. 6, 67.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 2344.

<sup>4)</sup> Предварительное сообщеніе напечатано въ Chemic. News, 91, 193 и Zeitschr. phys. Ch., 51, 717.

<sup>5)</sup> Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik, 2, 233; см. также Nature, 71, 574.

звать этот элемент радио-торіемъ, такъ какъ, очевидно, его именно присутствіемъ объясняется обычная активность торія. Насчетъ его химическихъ свойствъ трудно сказать что либо определенное; повидимому, они изки къ торіевымъ. Къ этому выводу присоединяется и О. Саккуръ <sup>1)</sup>, авда, больше на основаніи отрицательныхъ признаковъ (новый подобно рію радио-торій не увлекается изъ раствора сѣрнobarіевой солю, не етъ летучихъ соединеній при накаливаніи щавелевой соли съ углемъ въ рухъ хлора и не отдѣляется отъ торія при электролизѣ). Дальнѣйшія ра- ты должны выяснить, является ли радио-торій случайной, хотя и почти стоянной примѣсью торія, или же однимъ изъ продуктовъ его распада, ящимъ между самимъ торіемъ и ThX, причеъ распадъ торія идетъ безъ чей, вслѣдствіе чего торій безъ радио-аторія (какъ у Цербана) представ- ется намъ нерадиоактивнымъ.

Продукты распада торія (вѣрнѣе, радио-торія), по прежнимъ даннымъ, ли таковы:

щество	Th	→	ThX	→	эманация торія	→	ThA	→	ThB	→	?
чи	α		α, β, γ		α		α		α, β, γ		
емя потери											
половины											
силы	?		4 дня		51,2 сек.		55 мин.		10,6 час.		

Новыя работы внесли нѣкоторыя поправки въ этотъ рядъ. Мы ви- ли уже, что на мѣсто торія надо поставить радио-торій,—или, можетъ ть, включить послѣдній въ рядъ между Th и ThX. Изъ другихъ про- ктовъ мы имѣемъ 3 твердыхъ (ThX, ThA и ThB) и одинъ газъ (эма- цію). Всѣ изслѣдователи признаютъ существованіе этихъ продуктовъ, но къ разъ въ 1905 году почти одновременно появились двѣ работы, въ торыхъ разными методами устанавливается тотъ же выводъ: ThA надо извнать медленно разлагающимся (на половину въ 10,6 часовъ), а ThB—стро (на половину въ 55 минутъ), а не наоборотъ, какъ это предпола- ла г-жа Бруксъ.

Ф. Ф. Лерхъ <sup>2)</sup> приготовилъ растворъ ThX, не заключавшій въ себѣ рія, и, подкисливъ соляной кислотой, погружалъ въ него пластинки раз- хъ металловъ. Оказалось, что Ni, Zn, Pb, Cu и Al стали активными, и Pd лишь очень слабо, а Ag и Bi не активировались вовсе. Изученіе ивыхъ потери силъ этихъ пластинокъ показало, что ими извлекались изъ створа лишь ThA и ThB, но не ThX; послѣдній не выдѣляется и электролизомъ въ этихъ условіяхъ, но можетъ быть полученъ изъ раствора осажденіи сѣрнobarіевой соли или электролизомъ въ щелочной средѣ. въ активированныхъ металловъ только никкель терялъ силу по логариф- ческой кривой и притомъ со скоростью половины въ 1 ч., другіе металлы вали сначала максимумъ, а потомъ уже падали въ силѣ, и ихъ кривыя редставляли результатъ сложения двухъ другихъ—одной съ паденіемъ на ловину въ 10,6 часовъ, другой—въ 1 часъ. Отсюда слѣдуетъ, что изъ

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 38, 1756.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chemie, 26, 899.



раствора ThX никкель извлекаетъ одинъ продуктъ; а другіе металлы — смѣсь двухъ тѣлъ. Обмывая активированные металлы соляной кислотой, ф.-Лерхъ получалъ растворъ этой смѣси; при этомъ оказалось, что если никкелемъ одинъ продуктъ изъ этой смѣси извлечь, то черезъ часъ при новомъ погруженіи никкеля металлъ активируется въ такой же степени, что и въ первый разъ: значить, извлекающійся продуктъ (съ паденіемъ на половину въ 1 часъ) успѣлъ образоваться заново, — очевидно, изъ второго, медленно разлагающагося продукта. Если прибавить къ этому, что активность погруженныхъ въ растворъ ThX металловъ всегда пропорціональна количеству послѣдняго въ растворѣ, то станетъ яснымъ, что послѣдовательность распада атома именно такова, что ThX является исходнымъ матеріаломъ по отношенію къ ThA (время разложенія на половину  $10\frac{1}{2}$  час.), а изъ послѣдняго уже образуется ThB (соотвѣтственное время 55 мин.).

Опыты г-жи Слатеръ <sup>1)</sup> подтверждаютъ этотъ выводъ. Она замѣтила, что при дѣйствіи катодныхъ лучей на активированный торіемъ алюминиевый или слюдяной дискъ одинъ активный продуктъ улетучивается (вѣроятно, вслѣдствіе распыленія при ударахъ электроновъ) и садится на прилегающихъ стѣнкахъ сосуда, которыя и теряютъ силу по нормальной кривой, со скоростью половины въ часъ, другой — остается на дискѣ, активность котораго затѣмъ проходитъ черезъ максимумъ и падаетъ со скоростью половины въ 10,6 часовъ. Такое раздѣленіе можно производить и черезъ 30 часовъ по прекращеніи дѣйствія торія, что и доказываетъ, что сначала образуется медленно разлагающійся продуктъ, а изъ него уже скорѣе распадающійся, т. е. что время 10,6 часовъ относится къ ThA, а время 55 мин. — къ ThB. Въ той же работѣ, г-жа Слатеръ показала путемъ изслѣдованія активированной проволоки, что ThA при накаливаніи легче улетучивается, чѣмъ ThB: нагревая, напр. проволоку 3 минуты до  $730^{\circ}$  можно отогнать 74% ThA и всего 10% ThB. При  $1280^{\circ}$  достаточно 3 минутъ, чтобы улетучились и ThA (100%) и ThB (99%). Наконецъ, Шмундтъ и Мооръ <sup>2)</sup> указали другіе химическіе методы для раздѣленія ThX, ThA и ThB: въ то время какъ амміакъ осаждаетъ изъ торіеваго раствора Th, ThA и ThB, пиридинъ и фуमारовая кислота осаждаютъ лишь Th и ThB, которые и можно раздѣлить электролизомъ. А для полученія раствора чистаго ThA можно осадокъ отъ амміака обработать фумаровой кислотой.

Что касается эманации торія, то, по мнѣнію Маковера <sup>3)</sup>, ея атомный вѣсъ мало отличается отъ радіевой и скорѣе нѣсколько меньше, чѣмъ у послѣдней. Интересно, что, если положить сильно эманирующій препаратъ радіоторія у подножія вертикальнаго экрана съ сѣрнистымъ цинкомъ, то по свѣченію послѣдняго видно, какъ наблюдалъ О. Ганъ <sup>4)</sup>, что эманация подымается вверхъ; казалось бы, что этотъ тяжелый газъ долженъ тѣнеть въ воздухѣ. А. Клаусъ <sup>5)</sup> изучалъ поглощеніе торіевой эманации жидкостями. Ему пришлось вводить довольно сложныя поправки вслѣдствіе быстроты потери активности эманацией. Въ общемъ, явленія напоминаютъ

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 9, 628.

<sup>2)</sup> Journ. of phys. Chem., 9, 682; Chem. Centr., 1906, I, 218.

<sup>3)</sup> Philos. Mag., 9, 70.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 38, 3371.

<sup>5)</sup> Phys. Z., 6, 820.

ства эманации радия, но величины коэффициента растворимости обѣихъ эманаций все же довольно сильно отличаются, при  $19^{\circ}$  для воды  $\alpha = 1,05$ , керосина  $\alpha = 5$ , т.е. всего въ 5 разъ больше, а не въ 20 разъ, какъ при радіевой эманации.

**Активій и эманій.** Прежде всего является вопросъ, тождественны ли элементы, изъ которыхъ активій выдѣленъ Дебизерномъ изъ смоляной руды при торіи, а эманій—Гизелемъ изъ окисей рѣдкихъ земель, полученъ изъ той же смоляной руды. Сходство эманации, отличающейся отъ активіи быстротой распада (Дебизернъ у своихъ препаратовъ нашелъ ослабленіе ея на половину въ 3,9 сек.), заставляло думать, что активій и эманія тождественны, хотя Гизель и указывалъ, что въ спектрѣ его фосфорюющаго препарата были найдены три блестящихъ линій, для активіи не констатированныхъ. Нынѣ Гартманнъ <sup>1)</sup> вновь и еще точнѣе изслѣдовалъ этотъ спектръ, подтвердилъ и дополнилъ прежнія данныя,—но возникли сомнѣнія, точно ли этотъ спектръ относится къ активіи; по крайней мѣрѣ три линіи, на которыя ранѣе ссылался Гизель, онъ же самъ считалъ теперь <sup>2)</sup> принадлежащими дидиму, примѣсь котораго имѣлась въ его исходномъ лантакѣ, содержавшемъ эманій. По удаленіи дидима, исчезли и эти линіи. Вопросъ о тождествѣ активіи и эманіи, казалось, рѣшили окончательно въ утвердительномъ смыслѣ изслѣдованія О. Гана и О. Саккура <sup>3)</sup>, которые тщательно измѣряли потерю активности эманации активіи, а также активіи эманіи. Въ виду чрезвычайной быстроты процесса и усложненія вопроса дѣла въслѣдствіе образованія вторичной радиоактивности, имъ пришлось прибѣгнуть къ особому методу вычисленія радиоактивной константы, кой и описанъ ими въ цитируемой статьѣ. Какъ среднее изъ 7 опытовъ, давшихъ сходные результаты, Ганъ и Саккуръ нашли, что эманация эманіи теряетъ половину активности въ 3,7 сек.; для эманации активіи они получили 3,9 сек.—результатъ, вполне доказывающій тождественность эманіи и активіи, откуда они сдѣлали выводъ и о тождественности самихъ активіи и эманіи. Съ этимъ послѣднимъ положеніемъ не соглашается, однако, Марквальдъ <sup>4)</sup>. Имѣя 40 гр. окисей рѣдкихъ земель, выдѣленныхъ изъ торіаннаго раствора руды по полученіи изъ нея радія, Марквальдъ сначала выдѣлилъ изъ нихъ торій, затѣмъ отдѣльно церій и, наконецъ, дидимъ съ примѣсью торія. Торій (0,7 гр.) оказался весьма активнымъ, и отдѣленіе характерной по быстротѣ распада эманации указывало на присутствіе активіи; черезъ нѣсколько мѣсяцевъ активность эта совершенно исчезла. Церій оказался весьма мало активнымъ, да такимъ и остался. Наконецъ, дидимъ и примѣсь торія, сначала весьма мало активные, все увеличивались въ силѣ параллельно ослабленію торія и черезъ нѣсколько мѣсяцевъ стали сильно эманировать; амміакъ осаждаетъ активное вещество, чѣмъ оно и отличается отъ торіана (о немъ ниже). Все это приводитъ Марквальда къ выводу, что радиоактивный элементъ, отдѣляющійся вмѣстѣ съ лантаномъ, распадается на два радиоактивныхъ тѣла, дающее эманацию, которое отдѣляется вмѣстѣ съ торіемъ; первое тѣло было выдѣлено Гизелемъ и полу-

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr., 6, 401.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 38, 775.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 38, 1943.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 38, 2264.



чило названіе эманія (неудачное, ибо эманацию даетъ не оно, а продуктъ его распада), второе и есть активнй Дебизрне. Мы имѣемъ, значитъ, не тождественные продукты: эманій производить активнй, какъ уранъ— $UgX$ .

Дальнѣйшій распадъ активнй изучался Годлевскимъ <sup>1)</sup>, одновременно съ Марквальдомъ <sup>2)</sup>, показавшимъ, что изъ активнй постоянно образуется радиоактивное тѣло ( $AcX$ ), подобно тому, какъ изъ торія— $ThX$ ; въ отличіе отъ послѣдняго  $AcX$  растворимъ въ амміакѣ, тогда какъ самъ активнй не растворимъ, что и даетъ возможность отдѣлять ихъ другъ отъ друга.  $AcX$  теряетъ половину силы въ 102 дня, и судя по тому, что кривыя его для  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  лучей падаютъ параллельно другъ другу и притомъ съ самаго начала правильно по логарифмическому закону,— $AcX$  испускаетъ и  $\alpha$ , и  $\beta$ , и  $\gamma$ -лучи. Наоборотъ, самъ активнй тотчасъ по отдѣленіи сохраняетъ не болѣе 5% своей силы,—да и то, вѣроятно, обусловливается неполнотой отдѣленія  $AcX$ ,—тогда какъ радій и торій сохраняютъ всегда 25% своей активности; это указываетъ на то, что активнй не испускаетъ вовсе лучей, образуя  $AcX$ . Измѣряя количества эманацин, отдѣляемыхъ активнѣмъ и  $AcX$ , Годлевскій нашелъ, что тотчасъ по отдѣленіи активнй не даетъ эманацинъ вовсе, а затѣмъ способность давать эманацию растетъ у активнй и падаетъ у  $AcX$  съ одинаковой скоростью,—значитъ количество испускаемой эманацинъ зависитъ отъ количества не активнй, а  $AcX$ : очевидно, изъ этого послѣдняго продукта эманация и образуется.

Итакъ, по вышѣшнимъ даннымъ ходъ распада атома эманія представляется въ слѣдующемъ видѣ <sup>3)</sup>:

Вещество	Em.	→	Ac	→	AcX	→	эманация	активнй	→	AcA	→	AcB....
Лучи	0		0		$\alpha, \beta, \gamma$		$\alpha$		0		$\alpha, \beta, \gamma$	
Время распада на половину.	?		?		10,2 дня		3,7 сек.		36 мин.		15 мин.	

Чтобы покончить съ активнѣмъ, укажемъ еще на интересное открытіе Дебизрне <sup>4)</sup>. Онъ замѣтилъ, что сильно активный препаратъ, состоящій изъ хлористыхъ и фтористыхъ солей и содержащій активнй, при раствореніи въ водѣ вызываетъ, подобно радію, постоянное выдѣленіе гремучаго газа. Этотъ газъ былъ изслѣдованъ также, какъ это дѣлалъ Рамзай: кислородъ поглощался нагрѣтой мѣдью, водородъ сжигался пропусканіемъ надъ окисью мѣди въ воду, которая поглощалась фосфорнымъ ангидридомъ; окись углерода, превращенная окисью мѣди въ угольную кислоту, поглощалась ѣдкимъ кали и, наконецъ, азотъ поглощался накаленнымъ металлическимъ литіемъ. Оставшійся газъ былъ собранъ въ капиллярную трубку надъ ртутью; его спектръ наблюдался непосредственно, былъ сфотографированъ, и оказался тождественнымъ со спектромъ гелія. Другимъ опытомъ Дебизрнъ убѣдился, что и при отсутствіи воды, высушенный и прокаленный, фтористый активнй образуетъ гелій. Количество этого газа не было

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 10, 35; Nature, 71, 294.

<sup>2)</sup> Berl. Ber., 38, 777.

<sup>3)</sup> См. также Bronsbn, Amer. Journ. of Science, 19, 187.

<sup>4)</sup> C. R., 141, 383.



измѣрено точно, но оказалось сравнимымъ съ тѣмъ, которое образуется радіемъ.

Полоній и радіотеллуръ. Марквальдъ предлагаетъ <sup>1)</sup> новый

способъ отдѣленія радіотеллура, основанный на слабости кислотныхъ свойствъ его окиси: онъ и прибавляетъ къ выдѣленному изъ смоляной руды хлористому висмуту хлористаго олова, причемъ восстанавливаются и выпадаютъ селенъ, теллуръ и радіотеллуръ, обрабатываетъ осадокъ азотной кислотой, выпариваетъ досуха и остатокъ нагреваетъ съ амміакомъ. Изъ 19 гр. осадка было получено при этомъ 3 мгр. весьма активного препарата.

Вопросъ о тождествѣ радіотеллура съ полоніемъ дебатировался долго, но не могъ быть рѣшенъ за отсутствіемъ точныхъ количественныхъ измѣреній потери силы этими тѣлами. Теперь, наконецъ, Марквальдъ, Грейнахеръ и Германнъ <sup>2)</sup>, а также Грейнахеръ <sup>3)</sup> одинъ произвели точныя наблюденія надъ радіотеллуromъ и нашли, что активность его падаетъ вполне правильно по логарифмическому закону и уменьшается на половину въ 139,6 дней. Рутерфордъ для  $RaF'$  даетъ 143 дня и, такимъ образомъ, не только химическія свойства, но и радіоактивная константа, оказывается, у  $RaF$  и радіотеллура совершенно сходны.

Что касается полонія, то Марквальдъ <sup>4)</sup> видитъ отличіе его отъ радіотеллура въ томъ, что послѣдній теряетъ силу по логарифмическому закону и, значитъ, представляетъ собою однородный продуктъ, тогда какъ полоній, по даннымъ г-жи Кюри, утратилъ половину активности въ 11 мѣсяцевъ, а черезъ 33 мѣсяца потерялъ цѣлыхъ 95%<sub>0</sub>. Если бы и у полонія потеря силы совершалась по логарифмическому закону, то черезъ 33 мѣсяца онъ долженъ былъ бы сохранить 12,25%<sub>0</sub> силы, и только черезъ 47 мѣсяцевъ его активность упала бы до 5%<sub>0</sub> первоначальной. Отсюда слѣдуетъ, что полоній теряетъ активность неправильно, а слѣдовательно представляетъ собою смѣсь, а не однородный продуктъ. Рутерфордъ полагаетъ, что это  $RaF$  съ небольшою примѣсью  $RaD$ , чѣмъ и объясняется то обстоятельство, что образчикъ полонія даже черезъ три года по изготавленіи сохранилъ слабую активность.

Такимъ образомъ, число сильно радіоактивныхъ элементовъ сводится пока къ тремъ: урану (радію), торію (радіоторію) и активію. Но мы знаемъ, что въ небольшой степени радіоактивны, повидимому, всѣ тѣла. Работы Эльстера и Гейтеля, а затѣмъ и многихъ другихъ показали, что радіоактивны атмосфера, вода многихъ источниковъ; работы Макъ-Леннана и Вуртова обнаружили активность металловъ, а Стреттъ показалъ, что слабо активны строительные матеріалы, бумага и другія вещества. Томмазина указывалъ даже на то, что свѣже срѣзанные растенія радіоактивны, но это наблюденіе, по П. Беккерелю <sup>5)</sup>, основано на недоразумѣніи. Всѣ перечисленные факты обуславливаются, однако, двумя совершенно различ-

<sup>1)</sup> Berl. Ber., 38, 591.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Radioactiv. u. Electr., 2, 136.

<sup>3)</sup> Jahrb. d. Rad. u. Electr., 2, 139.

<sup>4)</sup> Jahrb. d. Radioact. u. Electr., 2, 133.

<sup>5)</sup> C. R., 140, 54.

ными причинами: 1) распространенностью радія, торія и, можетъ быть, активія, которые встрѣчаются, какъ оказывается, въ высшей степени часто, хотя и въ ничтожныхъ количествахъ, и, примѣшиваясь къ другимъ тѣламъ (водѣ, воздуху), дѣлаютъ ихъ слабо активными, и 2) слабой радиоактивностью другихъ элементовъ, — ибо все больше и больше крѣпнеть увѣренность, что радиоактивность есть общее свойство всѣхъ элементовъ <sup>1)</sup>, хотя степень ея у разныхъ изъ нихъ колеблется въ необычайно широкихъ предѣлахъ.

Радиоактивность воздуха въ атмосферѣ изучалась разными лицами въ разныхъ мѣстностяхъ; къ прежнимъ даннымъ можно прибавить работы Брунеса и Бальдита <sup>2)</sup>, производившихъ въ разное время дня и года наблюденія на вершинѣ Пюи-де-Домъ и Р. Шенка <sup>3)</sup>, приводящаго данныя для Галле. Было выяснено (Алланомъ и Буметидомъ), что радиоактивность воздуха атмосферы объясняется присутствіемъ въ немъ небольшихъ количествъ эманациі радія и торія. Бурбанкъ <sup>4)</sup>, активируя проволоку атмосфернымъ воздухомъ и изучая потерю ею силы, также устанавливаетъ присутствіе, кромѣ радіевой, эманациі торія. Яуфманъ <sup>5)</sup> изучалъ радиоактивность дождевой воды и смѣга, очевидно, зависящую отъ радиоактивности воздуха и, осаждая эту воду углеаммонійной солью, получилъ активный осадокъ, содержащій вторичную активность радія и торія. А. Эвъ <sup>6)</sup> сравнивалъ активность проволоки, заряженной отрицательно и выставленной на три часа на открытый воздухъ (въ Монреальѣ), съ силой другой проволоки, активированной опредѣленнымъ количествомъ радія, и такимъ путемъ пришелъ къ выводу, что 1 куб. килом. воздуха содержитъ столько эманациі, сколько получается изъ 0,49 гр. радія.

Эманациа можетъ попасть въ атмосферу, разумѣется, только съ поверхности земли, и оттого почвенный воздухъ, какъ и показали Эльстеръ и Гейтель, всегда активнѣе атмосфернаго. Работы Саразина <sup>7)</sup> и Дадуріана <sup>8)</sup> подтверждаютъ этотъ фактъ; послѣдній нашелъ, что сила активированной почвеннымъ воздухомъ проволоки падаетъ нѣсколько медленнѣе, чѣмъ слѣдовало бы при смѣси радіевой и торіевой активности; возможно, что здѣсь имѣется еще радиоактивный элементъ. Эвъ вычислилъ, что, считая поверхность земли въ  $5 \times 10^8$  кв. килом., необходимо для поддержанія активности атмосферы (для слоя въ 1 килом. высоты)  $2,5 \times 10^8$  гр. радія.

Разъ земля содержитъ замѣтныя количества радиоактивныхъ элементовъ, имѣющихъ къ тому же широкое распространеніе, то вполне естественно, что радиоактивны и весьма многіе источники; въ воду, пропитывающую толщу земной коры, эманациа можетъ попасть столь же легко, какъ и въ атмосферу. Кромѣ того, вода можетъ даже выщелачивать радиоактивные тѣла. Поэтому, изслѣдованія активности природныхъ водъ почти всюду

<sup>1)</sup> См. Обзоръ Нормана Кемпбелля, *Jahrb. der Radioact. u. Electr.*, 2, 434.

<sup>2)</sup> *Physik. Z.*, 6, 715.

<sup>3)</sup> *Phys. Z.*, 6, 715.

<sup>4)</sup> *Phys. Z.*, 6, 436.

<sup>5)</sup> *Chem. Centralbl.*, 1905 II, 60<sup>o</sup>; *Meteorolog. Zeitschr.*, 22, 102.

<sup>6)</sup> *Philos. Mag.*, 10, 98.

<sup>7)</sup> *Physik. Z.*, 6, 708.

<sup>8)</sup> *Physik. Z.*, 6, 98.

давали положительные результаты. Самый методъ измѣренія активности состоитъ въ томъ, что черезъ воду пропускаютъ или съ водой взбалтываютъ определенное количество воздуха, увлекающаго при этомъ изъ воды эманацию, количество которой и узнается путемъ измѣренія активности воздуха. Г. В. Шмидтъ <sup>1)</sup> и Г. Зивекингъ <sup>2)</sup> конструировали для этихъ опытовъ удобные для переноски приборы; впрочемъ, обыкновенно изслѣдователи слегка варьируютъ методы и подробно ихъ описываютъ.

Кромѣ воды, часто изслѣдуются газы минеральныхъ источниковъ, которые, какъ и слѣдовало ожидать, содержатъ больше эманации, чѣмъ вода. Такъ, газы Карлсбадскаго Шпруделя <sup>3)</sup>, Нарзана <sup>4)</sup>, источниковъ Исландіи <sup>5)</sup>, тосканскихъ буръ содержащихъ фумаролъ <sup>6)</sup>, оказались сильно активными, хотя, напримѣръ, вода исландскихъ источниковъ «не содержитъ» (вѣроятно, содержитъ очень мало) эманации.

Количество изслѣдованныхъ водъ весьма велико, и разнообразіе мѣстностей достаточно иллюстрируетъ распространенность радиоактивныхъ элементовъ. Такъ, активными оказались горькая вода въ Игмандѣ (Венгрія) <sup>7)</sup>, прѣсные источники близъ Галле <sup>8)</sup>, вода московскаго водопровода <sup>9)</sup>. Присутствіе эманации радія было доказано въ кавказскихъ минеральныхъ водахъ <sup>10)</sup>, въ Висбаденскихъ источникахъ <sup>11)</sup>, въ 50 источникахъ Арканзаса <sup>12)</sup>, въ Гаштейнской (Австрія) минеральной водѣ <sup>13)</sup>, въ 5 американскихъ источникахъ близъ Миссури <sup>14)</sup>, въ водѣ Тараспа (Энгадинъ) <sup>15)</sup>, въ нѣсколькихъ прѣсныхъ источникахъ Таунуса <sup>16)</sup>. Въ источникахъ Симплонскаго туннеля <sup>17)</sup>, въ Баденъ-Баденскихъ минеральныхъ водахъ, а также во многихъ источникахъ альпійской области <sup>18)</sup> удалось также доказать присутствіе торіевой эманации, кромѣ радіевой. Наконецъ, Г. Махе и С. Швейдлеръ, изслѣдуя цѣлый рядъ источниковъ богемскихъ (Карлсбадъ, Мариенбадъ, Франценсбадъ, Теплицъ и др.) и вѣнской термальной линіи, нашли, что большинство ихъ содержитъ не только эманацию, но и радій, такъ какъ и послѣ кипяченія вода сохраняетъ небольшую часть

<sup>1)</sup> Physik. Z., 6, 700.

<sup>2)</sup> Physik. Z., 6, 561.

<sup>3)</sup> А. Германъ и Певендорферъ, Phys. Z., 6, 70.

<sup>4)</sup> А. Соколовъ, Ж. Р. Ф. О., 37, 101.

<sup>5)</sup> К. Притцъ и Торкельсонъ, Chem. Centr., 1905, II, 1570.

<sup>6)</sup> Р. Назини, Ф. Андерлини и М. Леви, Atti R. Accad. dei Lincei, [5],

14, 70.

<sup>7)</sup> Вальдманъ и Спилардъ, Chem. Centr., 1905, I, 1688; Pharmaceut. Post, 38, 279.

<sup>8)</sup> R. Schenck, Jahrb. der Radioact. u. Electron., 2, 19.

<sup>9)</sup> А. Соколовъ, въ цитиров. выше работѣ.

<sup>10)</sup> F. Henrich, Monatsh. für Chemie, 26, 149.

<sup>11)</sup> B. Boltwood, Amer. Journ. Science, Silliman, [4], 20, 128; Chem. Centr., 1905, II, 1006.

<sup>12)</sup> Monatsh. für Chem., 26, 349, H. Mache.

<sup>13)</sup> H. Schlundt, R. Moore, Journ. of Physic. Chem., 9, 320.

<sup>14)</sup> A. Gockel, Chemik. Zeit., 29, 308.

<sup>15)</sup> A. Schmidt, Physik. Zeitschr. 6, 112 и 34.

<sup>16)</sup> G. v. d. Borne, Jahrb. d. Radioact. u. Electr., 2, 142.

<sup>17)</sup> G. Blanc, Philos. Magaz., 9, 148.

<sup>18)</sup> Phys. Zeitschr., 6, 692.



своей радиоактивности, которая затѣмъ медленно растетъ. Въ 110 гект. Шпруделя содержится то же количество радія, что въ 1 гр. урановой руды.

Кромѣ воды и газовъ, изслѣдованію подвергались минеральныя отложения разныхъ источниковъ, которыя въ большинствѣ случаевъ и оказываются активными, и притомъ верѣдко содержатъ не только продукты распада (напримѣръ, вторичную радиоактивность), но и сами радиоактивные элементы. Такъ, русскія цѣлебныя грязи были изслѣдованы И. И. Борганомъ <sup>1)</sup> (7 образцовъ), а также А. Соколовымъ <sup>2)</sup>; и почти всѣ образцы давали эманацию, а грязи Таманскаго полуострова, а также Буманакской сопки несомнѣнно содержали радій, такъ какъ сохраняли активность весьма долго. Кромѣ радія, въ этихъ отложенияхъ часто встрѣчается торій. Такъ, въ отложенияхъ водъ въ Наугеймѣ <sup>3)</sup>, а также Висбаденскихъ источниковъ <sup>4)</sup> удалось констатировать присутствіе торія — вѣрнѣе, радіоторія, такъ какъ торій опредѣлялся не химически, а по изслѣдованію радиоактивности осадковъ отъ амміака. Г. Бланкъ <sup>5)</sup> при изслѣдованіи отложения источника Salins-Montiers (въ Савойѣ) и К. Энглеръ <sup>6)</sup> въ его работѣ объ отложеніи Баденъ-Баденскихъ источниковъ прямо указываютъ, что несмотря на полученіе осадковъ съ торіевой активностью имъ химическими методами не удавалось обнаружить и слѣды торіи. Наконецъ, Гизель <sup>7)</sup> обнаружилъ въ фанго, а также въ полевой землѣ съ острова Капри не только радій, но и небольшія количества эманія. Радиоактивными оказались и нѣкоторые минералы несомнѣнно воднаго происхожденія, какъ, напримѣръ, пироморфитъ, о которомъ уже было упомянуто, а также рейсхеритъ <sup>8)</sup> изъ окрестностей Гаштейна.

Интересно, что радиоактивными оказались куски лавъ изверженія Везувія 1904 года <sup>9)</sup>. Подробный обзоръ работъ, касающихся радиоактивности минераловъ, горныхъ породъ и источниковъ, помѣщенъ Г. ф.-д. Борне въ *Jahrbuch der Radioactivität und Elektronik* <sup>10)</sup>.

Мы говорили выше о радиоактивности атмосфернаго воздуха. Иные результаты получаются, если производить въ теченіе извѣстнаго періода времени послѣдовательныя измѣренія активности воздуха въ замкнутомъ пространствѣ. Въ этихъ случаяхъ, оказывается, активность сначала падаетъ, а потомъ начинаетъ повышаться, и работы Буртона, Макъ-Леннана и другихъ показали, что эта активность складывается: 1) изъ обычной активности атмосферы, 2) изъ мало поглощаемыхъ лучей, проникающихъ въ сосудъ извнѣ и испускаемыхъ, вѣроятно, земной поверхностью; окружая сосудъ толстымъ (до 5 сант.) слоемъ свинца удается отъ нихъ избавиться, и 3) изъ активности самихъ стѣнокъ сосуда. Къ прежнимъ изслѣдованіямъ Макъ-Леннана и Буртона, измѣрившихъ іонизацию воздуха въ ци-

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф. О., 37, 63.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф. О., 37, 101.

<sup>3)</sup> Elster u. Geitel, Phys. Z., 6, 67.

<sup>4)</sup> F. Henrich u. S. Bugge, Zeitschr. f. angew. Chem., 18, 1011.

<sup>5)</sup> Phys. Zeitschr., 6, 703.

<sup>6)</sup> Z. für Electroch., 11, 714.

<sup>7)</sup> Berl. Ber. 38, 132 u. Physik. Zeitschr. 6, 205.

<sup>8)</sup> Monatsh. für Chemie, 26, 349.

<sup>9)</sup> Phys. Z., 6, 707. Th. Tommasina.

<sup>10)</sup> 2, 77.

цилиндрахъ изъ желѣза, цинка, олова и свинца, слѣдуетъ прибавить новыя работы И. И. Боргмана <sup>1)</sup> и А. Вуда <sup>2)</sup>. Боргманъ нашелъ, что іонизація воздуха въ закрытомъ пространствѣ, и по окончаніи возрастанія активности, нѣсколько мѣняется изъ дня въ день и даже въ разное время дня то въ одну, то въ другую сторону; объ активности металловъ даетъ понятіе приводимая имъ таблица числа іоновъ, возникающихъ въ 1 сек. въ 1 куб. сант. воздуха при цилиндрахъ изъ разныхъ металловъ:

Металль.	Cu	отч. окисл.	Cu	гальванопл.	Al	Латунь	Fe	Sn	Zn	Pb	Ni	Pb	№2
Число іоновъ .	76					120	123	143	166	170	218	726	485.

Вудъ нашелъ, что іонизація воздуха зависитъ отъ сильно поглощаемыхъ лучей, испускаемыхъ стѣнками сосуда; вслѣдствіе ихъ при давленіяхъ ниже 300 мм. іонизація пропорціональна давленію, при большихъ давленіяхъ эти лучи уже поглощаются нацѣло, и іонизація отъ давленія не зависитъ. Числа, приводимыя для іонизаціи при разныхъ металлахъ, въ общемъ, сходны съ данными прежнихъ изслѣдователей. Особенно тщательно разобрана и изучена іонизація воздуха въ закрытыхъ сосудахъ Норманомъ Кемпбеллемъ <sup>3)</sup>. Онъ ставилъ опыты со свинцомъ, мѣдью, алюминіемъ, оловомъ, серебромъ, золотомъ, платиной, цинкомъ и желѣзомъ и изучалъ также поглощаемость лучей, испускаемыхъ этими металлами. Оказалось, что не только количество лучей, но и качество ихъ, а именно поглощаемость различны у разныхъ металловъ, но въ то же время замѣтно одинаковы для разныхъ образцовъ того же металла. Эти данныя убѣдительно доказываютъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло не съ случайной примѣсью радиоактивнаго элемента, а съ радиоактивностью, каждому изъ этихъ металловъ свойственной. Разумѣется, надо еще доказать, что и здѣсь она является свойствомъ атома, надо выяснитъ, сопровождается ли она и здѣсь распадомъ этого атома; все это дѣло будущихъ изслѣдователей. Но уже теперь становится чрезвычайно вѣроятнымъ, что радиоактивность есть общее свойство элементовъ.

Къ тому же выводу о радиоактивности всѣхъ металловъ привели и изслѣдованія Макъ Ленвана и Вуртона, а также И. Боргмана <sup>4)</sup> надъ зарядомъ, который пріобрѣтается металлическимъ изолированнымъ проводникомъ, помещеннымъ въ металлическій цилиндръ, соединенный съ землею. Зарядъ этотъ мѣняется съ природой металла и указываетъ на то, что послѣдніе отдаютъ положительно заряженные  $\alpha$ -лучи. Въ то же время всѣ попытки Вуда и Норм. Кемпбелля констатировать выдѣленіе какой-нибудь эманаціи металлами кончились неудачей.

Активность металловъ не зависитъ отъ состоянія ихъ поверхности, напимѣръ, отъ полировки, но іонизація воздуха увеличивается, если полить металлъ кислотой. Это побудило Нормана Кемпбелля <sup>5)</sup> изслѣдовать, не сопровождается ли радиоактивностью всякое химическое измѣненіе;

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф. О., 37, 77.

<sup>2)</sup> Philos. Mag., 9, 550.

<sup>3)</sup> Philos. Mag., 9, 531; Jahrb. d. Rad. u. El. 2, 444.

<sup>4)</sup> Опубликовавшего новые опыты въ Ж. Р. Ф. О., 37, 159.

<sup>5)</sup> Philos. Mag., 9, 545.

проведя рядъ опытовъ, онъ убѣдился однако, что увеличеніе іонизаціи происходитъ лишь при реакціяхъ, сопровождающихся выдѣленіемъ тепла, и притомъ въ такой степени, въ какой она растетъ при всякомъ другомъ нагрѣваніи, а потому на поставленный вопросъ приходится отвѣтить отрицательно.

П. Свойства лучей, испускаемыхъ радіоактивными веществами.

Марквальдъ и Германнъ <sup>1)</sup> показали, что лучи радіотеллура имѣютъ свойства вызвать флуоресценцію воздуха, судя по тому, что на глазъ свѣщенія не замѣтно, что лучи, испускаемые воздухомъ, дѣйствуютъ на фотографическую пластинку, проходятъ легко черезъ кварцъ, труднѣе черезъ стекло, но задерживаются бумагой и металлами, способны отражаться, — можно думать, что это — ультрафіолетовые лучи. Опыты Вальтсера и Поля <sup>2)</sup> съ бромистымъ радіемъ привели къ аналогичнымъ результатамъ, а Ф. Гимстедтъ и Г. Мейеръ <sup>3)</sup>, помѣстивъ передъ щелью микроскопа три кристаллика бромистаго радія, видѣли въ атмосферѣ воздуха или азота одинъ спектръ полосъ азота, откуда и вывели заключеніе, что азотъ вблизи бромистаго радія начинаетъ свѣтиться; въ атмосферѣ водорода или угольной кислоты они могли замѣтить только три отдѣльных непрерывныхъ спектровъ соответственно ихъ тремъ кристалликамъ радія. I. Штаркъ <sup>4)</sup> полагаетъ, что свѣщеніе газовъ въ присутствіи радіоактивныхъ веществъ зависитъ отъ обратнаго соединенія іоновъ съ электронами, причемъ ихъ потенциальная энергія переходитъ въ лучистую, образуя спектръ полосъ и отъ столкновенія положительныхъ іоновъ съ другими частицами при термическомъ движеніи ихъ. Первая причина отъ температуры не зависитъ, чѣмъ и объясняется получение спектра полосъ уже при низкой температурѣ.

Ч. Бэскервилль и А. Локартъ <sup>5)</sup> изслѣдовали дѣйствіе эманации радія на драгоценные камни; болластонитъ, вилемитъ и гринокитъ свѣтятся въ лучахъ эманации, кунцитъ же свѣтится только при дѣйствіи  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей.

Мерканіе сѣрнистаго цинка въ лучахъ радія Круксъ объяснялъ ударомъ  $\alpha$ -лучей въ кристаллъ, а Беккерель — отщепленіемъ частицъ кристалла при ударѣ  $\alpha$ -луча, доказывая свое предположеніе тѣмъ, что сѣрнистый цинкъ свѣтится и при механическомъ растираніи. С. Вудъ <sup>6)</sup> предпринималъ новое изслѣдованіе этого явленія. Онъ пытался опредѣлить продолжительность каждаго вспыхиванія, для чего прикрѣпилъ сѣрнистый цинкъ на деревянномъ дискѣ, который можно было приводить въ быстрое вращеніе, помѣстивъ подъ нимъ бромистый радій и наблюдалъ мерканіе черезъ другой дискъ, расположенный надъ первымъ и снабженный узкими прорѣзами. При надлежащей быстротѣ вращенія искры представлялись рѣзкими, при слишкомъ быстрой — свѣтлыми полосками. Этими путемъ было найдено, что продолжительность каждаго отдѣльнаго вспыхиванія лежитъ между  $1/15000$ .

<sup>1)</sup> Verh. der deutsch. Phys. Ges., 3, 227.

<sup>2)</sup> B. Walter, Annal. d. Phys. 17, 367; R. Pohl, Ann. d. Phys. 17, 375; B. Walter u. R. Pohl, Annal. d. Phys., 18, 406.

<sup>3)</sup> Physik Z., 6, 688.

<sup>4)</sup> Jahrb. der Radioact. u. Electron., 2, 147.

<sup>5)</sup> Amer. Journ. Science, Silliman, [4] 20, 95. Chem. Centr., 1905, II. 1014.

<sup>6)</sup> Philos. Mag., 10, 427.



и  $\frac{1}{20000}$  секундъ, тогда какъ при механическомъ раздробленіи сѣрнистаго цинка каждое вспыхиваніе длится гораздо дольше; очевидно, это разные явленія, и объясненіе Беккереля должно быть отброшено. Далѣе, фотографируя мерцающую поверхность сѣрнистаго цинка Вудъ нашелъ, что даже при трехдневной экспозиціи наряду съ свѣтлыми мѣстами имѣются и темныя пятна, соотвѣтствующія, повидимому, болѣе крупнымъ кристалламъ. Получается впечатлѣніе, что свѣтится не самъ сѣрнистый цинкъ, а промежутки между чистыми кристаллами, гдѣ, быть можетъ, скопляются вѣкоторыя примѣси.

Бейльби <sup>1)</sup> изучалъ фосфоресценцію платиносинеродистаго барія подъ вліяніемъ  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей. Желтые кристаллы соли при этомъ превращаются постепенно въ красные, причемъ фосфоресценція падаетъ до 80% и возвращается лишь при перекристаллизаци, когда соль становится вновь желтою; здѣсь наблюдается полная аналогія между дѣйствіемъ  $\beta$ -лучей и механическимъ: при измелченіи желтая соль также становится красной и теряетъ способность фосфоресцировать, а при нагрѣваніи — красная приобретаетъ эту способность вновь. По мнѣнію автора, бомбардировка способна приводить молекулы соли въ такое же состояніе «утомленія», въ какое вибрированіе приводитъ упругій металл: пока предѣлъ не перепреденъ, слѣды утомленія могутъ сгладиться, но при извѣстной степени смѣщенія молекулъ необходимо нагрѣваніе, и, слѣдовательно, ускореніе движенія частицъ, для возвращенія къ прежнему состоянію.

По вопросу о химическихъ дѣйствіяхъ лучей появился также рядъ новыхъ изслѣдованій. Такъ, Юриссенъ и Сингеръ <sup>2)</sup> изучали дѣйствія радія на смѣсь хлора съ водородомъ и нашли, что реакція, хотя и весьма медленно, начинаетъ идти. Бергенъ Дэвисъ и К. Эдвардсъ <sup>3)</sup> замѣтили, что при дѣйствіи радія совершается энергичное соединеніе водорода съ кислородомъ. Г. Беллини и М. Ваккари <sup>4)</sup> помѣщали радій въ двойномъ тонкомъ стеклянномъ сосудѣ, обернутомъ алюминиевой фольгой, и изучали такимъ образомъ дѣйствіе наименѣе поглощаемыхъ  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей; подъ ихъ вліяніемъ растворы іодоформа, іодистаго пропила и изопропила въ хлороформѣ темнѣютъ, изъ раствора сулемы въ щавелевой кислотѣ осаждается каломель, ускоряются окислительные процессы.

Гульда Мартинъ и В. Мортонъ <sup>5)</sup> изучали дѣйствіе лучей радія на шелковыя и бумажныя нитки; оказалось, вліяютъ одни  $\alpha$ -лучи, и притомъ они разрушаютъ ткань и облегчаютъ разрывъ нитокъ. Физаликсъ <sup>6)</sup> показалъ, что радій дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на ядъ гадюки и кобры, въ то время какъ ядъ саламандры и жабы не измѣняется; можетъ быть, это зависитъ отъ того, что первые представляютъ собою альбуминоидныя вещества, а вторые — нѣтъ.

Джонъ Бутлеръ Берке <sup>7)</sup> бросалъ небольшія количества бромистаго радія въ стерилизованный желатинный бульонъ и замѣтилъ, что на днѣ

<sup>1)</sup> Nature, 71, 476; Proceed. Roy. Soc., 74, 506 и 511.

<sup>2)</sup> Berl. Ber., 38, 899.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Chemic. Ind., 24, 266, Chem. Centr., 1905, I, 1489.

<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital., 35, II, 57.

<sup>5)</sup> Nature, 72, 65.

<sup>6)</sup> C. R., 140, 600.

<sup>7)</sup> Nature, 72, 78.

пробиры черезъ нѣсколько дней появлялись пятна, которыя затѣмъ медленно росли, достигая иногда величины 1 сант. Хотя это не могли быть бактеріи, но по виду они очень на нихъ походили и къ тому же, какъ сказано, обладали способностью расти; авторъ готовъ уже былъ видѣть здѣсь элементарныя формы жизни и даже далъ этимъ пятнамъ названіе «радіобъ», но послѣ цѣлаго ряда работъ <sup>1)</sup>, Дугласъ Буджъ <sup>2)</sup> доказалъ, что это были просто кристаллики сѣроукислаго радія, которые медленно увеличивались въ количествѣ по мѣрѣ диффузіи бромистаго радія въ желатину.

Какъ извѣстно, стекло окрашивается лучами радія въ фіолетовый цвѣтъ, а кварцъ и слюда темнѣютъ. Измѣненіе кварца подробно изучалъ Н. Егоровъ <sup>3)</sup>, показавшій, между прочимъ, путемъ наблюденія интерференціонныхъ полосъ, что ходъ лучей не мѣняется при переходѣ изъ потемнѣвшей части кристалла въ неизмѣненную. Бейльби видитъ причину окраски въ электролизѣ, при которомъ отдѣляются іоны металла и кислоты, входившихъ въ составъ кварца или стекла; эти іоны изолированы другъ отъ друга неизмѣненными молекулами и потому могутъ соединяться обратно лишь медленно. При повышеніи температуры этотъ барьеръ изъ молекулъ становится менѣ прочнымъ. Эта гипотеза хорошо объясняетъ исчезновеніе окраски со временемъ или при нагрѣваніи. Интересно, что по даннымъ Крукса <sup>4)</sup> солнечные лучи тоже способны вызвать фіолетовое окрашиваніе стекла, но лишь въ тропикахъ и притомъ на большой высотѣ: такъ, на плоскогоріяхъ Чили и Боливіи, на высотѣ 4000 метровъ всѣ стекла окрашиваются черезъ годъ въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ. Проходя черезъ атмосферу, солнечные лучи совершенно утрачиваютъ эту способность.

З. Дорнъ, Бауманъ и С. Валентиперъ <sup>5)</sup> изслѣдовали дѣйствіе радія на нѣкоторыя патогенныя бактеріи (брюшного тифа, холеры, дифтерита и мышиннаго тифа); при продуваніи воздуха съ эманацией ростъ сильно замедлялся, а въ присутствіи радія въ стеклянной трубкѣ (то есть подъ вліяніемъ  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей) бациллы черезъ 5 дней погибли. Мендельсонъ <sup>6)</sup> нашелъ, что при дѣйствіи радія на электрической органъ ската, сила удара значительно ослабляется, хотя и не исчезаетъ окончательно. Мы не касаемся вовсе въ этомъ обзорѣ работъ чисто медицинскаго характера; рефераты ихъ помѣщаются обыкновенно въ «Le Radium».

А. Ричи <sup>7)</sup> изучалъ вліяніе радія на электропроводность жидкихъ диэлектриковъ—петролейнаго эфира, скипидара, сѣроуглерода, бензола, оливковаго масла, жидкаго вазелина; повсюду электропроводность возрастала (вапр. у петролейнаго эфира въ 6 разъ), и черезъ 40—50 сек. по уда-

---

<sup>1)</sup> J. Buttler Burke, Nature, 72, 294 и 73, 5; Dougals Budge, Nature, 72, 631.

<sup>2)</sup> Nature, 73, 78.

<sup>3)</sup> C. R. 140, 1027.

<sup>4)</sup> Chemic. News, 91, 73.

<sup>5)</sup> Physik Z., 6, 497.

<sup>6)</sup> C. R. 140, 463.

<sup>7)</sup> Phys. Z., 6, 877.

енія радіа падала вновъ. Для твердыхъ электриковъ (парафинъ, кани-  
фоль) опыты не дали опредѣленнаго результата. Электропроводность метал-  
ловъ, по изслѣдованіямъ Б. Сабата <sup>1)</sup>, наоборотъ, при дѣйствіи радіа па-  
даетъ, и притомъ съ перваго же момента, когда тепловое дѣйствіе радіа  
не могло бы еще сказаться; да и возрастаніе сопротивленія въ нѣсколько  
разъ больше того, которое можно было бы объяснить чисто термическимъ  
дѣйствіемъ радіа. По мнѣнію автора, этотъ эффектъ вызывается поглощеніемъ  
 $\beta$ -лучей. Ихъ энергія обращается при этомъ въ тепловую, вслѣд-  
ствіе чего проводимость металловъ и уменьшается.

Д. Р. Вилловсъ <sup>2)</sup> изучалъ дѣйствіе лучей на электрическую искру, а  
Г. Грехтъ <sup>3)</sup> описываетъ нѣсколько опытовъ, относящихся къ дѣйствію  
радіа на электрической разрядъ въ несимметрическомъ полѣ (анодъ въ видѣ  
шарика, а катодъ въ видѣ большой пластинки).

Дѣйствіе радіа на электризацію прикосновенія изслѣдовано Н. А. Ге-  
секусомъ <sup>4)</sup>; онъ указываетъ на то, что если дѣйствіе радіа чисто термиче-  
ское, то слѣдуетъ ожидать возникновенія отрицательной электризаціи, если  
же радіи будетъ вызывать диссоціацію, то, въ виду большой скорости выдѣ-  
ленія отрицательныхъ іоновъ, тѣло наэлектризуется положительно. Опыты  
показали, что эбонитъ, сѣра и селенъ при непродолжительномъ дѣйствіи радіа  
электризуются при треніи со свѣжей пластинкой отрицательно, а при про-  
должительномъ — положительно. Стекло, слюда, кварцъ и фибра электри-  
зуются положительно уже послѣ непродолжительнаго дѣйствія радіа. При  
пытахъ съ металлами не было получено опредѣленныхъ результатовъ.

Габричевскій <sup>5)</sup> описываетъ явленіе, которому даетъ названіе электри-  
ческой радиографіи. Онъ помѣщалъ на электризованной эбонитовой пла-  
стинкѣ рядомъ съ радіемъ нѣсколько плоскихъ предметовъ (ключъ, ка-  
андашъ), а черезъ 10—15 минутъ все снималъ и посыпалъ пластинку  
мѣсью для Лактенбергскихъ фигуръ (сѣра съ суриксомъ); получались ясныя  
образы лежавшихъ предметовъ. При отрицательномъ зарядѣ пластинки  
фигуры были красныя, т. е. отрицательно заряженныя.

И. Петри <sup>6)</sup> описалъ новыя явленія, вызываемыя радіемъ при дѣйствіи  
а фотографическую пластинку. Онъ клалъ на нее 3 монеты (серебряную,  
жѣдную и никелевую) другъ подлѣ друга, но такъ, чтобы онѣ не соприка-  
сались, освѣщалъ ихъ радіемъ и послѣ 1 часа экспозиціи получалъ изо-  
браженія, гдѣ 2 монеты были соединены мостикомъ, а у первой и третьей  
мѣлись выступы по направленію другъ къ другу. Петри работалъ въ  
магнитномъ полѣ, но Г. Кальбаумъ <sup>7)</sup> показалъ, что это несущественно.  
Предложенное Петри объясненіе этихъ явленій, основанное на предполо-  
женіи дѣйствія термоэлектричества, опытами Г. Кальбаума опровергнуто.

Много изслѣдованій посвящено выясненію природы и свойствъ каж-

<sup>1)</sup> С. R., 140, 644.

<sup>2)</sup> Philos. Mag., 9, 378.

<sup>3)</sup> Verhandl. der deutsch. Phys. Ges., 3, 22.

<sup>4)</sup> Ж. Р. Ф. О., 37, 29.

<sup>5)</sup> Phys. Z., 6, 33.

<sup>6)</sup> Annal. der Phys., 16, 951.

<sup>7)</sup> Annal. der Phys., 17, 1009.



даго рода лучей ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) въ отдѣльности. Въ особенности интересныя данныя удалось добыть относительно  $\alpha$ -лучей.

Какъ извѣстно,  $\alpha$ -лучи представляютъ собою матеріальныя частицы, судя по отклоненію ихъ магнитомъ, заряженныя положительно и сравнительно съ  $\beta$ -лучами крупной величины—порядка атома водорода. Проходя черезъ газъ,  $\alpha$ -лучи ионизуютъ его, затрачивая на это часть своей энергии. В. Браггъ и Р. Клеманъ очень подробно изслѣдовали поглощеніе  $\alpha$ -лучей воздухомъ, и Браггъ <sup>1)</sup> пришелъ къ выводу, что вслѣдствіе такой затраты энергіи  $\alpha$ -лучи, во время своего пути, постепенно теряютъ скорость. Степень поглощенія  $\alpha$ -лучей разными веществами оказалась пропорціональной квадратному корню изъ атомнаго вѣса этихъ веществъ, а при сложныхъ тѣлахъ—квадратному корню изъ суммы вѣсовъ атомовъ, составляющихъ молекулу. Г. Беккерель <sup>2)</sup>, наоборотъ, утверждаетъ, что при прохожденіи черезъ тѣла  $\alpha$ -лучи не мѣняютъ скорости: онъ пропустилъ ихъ черезъ узкую щель, на половину прикрытую листочкомъ алюминія и затѣмъ, по отклоненіи магнитомъ, получалъ изображеніе, гдѣ закрытая половинка щели вовсе не была сдвинута относительно свободной. Э. Рике <sup>3)</sup>, изучая коэффициенты поглощенія  $\alpha$ -лучей, также нашелъ его для радія постояннымъ, хотя для лучей полонія онъ наблюдалъ возрастаніе этого коэффициента по мѣрѣ увеличенія пройденнаго слоя воздуха.

Тщательное изученіе поглощенія  $\alpha$ -лучей воздухомъ дало возможность В. Браггу и Клеemannу <sup>4)</sup> съ несомнѣнностью доказать, что  $\alpha$ -лучи каждого продукта распада радія обладаютъ различнымъ коэффициентомъ поглощенія, причемъ лучи каждого продукта совершенно однородны. Такъ, лучи самого радія проникаютъ въ воздухъ при 760 мм. давленія и 20° на 3,5 сант., лучи эманации (или RaA)—на 4,23 сант., лучи RaA (или эманация,—съ точностью не установлено)—на 4,83 сант. и лучи RaC—на 7,06 сант. Иначе говоря,  $\alpha$ -лучи повсюду одинаковы, но въ каждой стадіи распада высылаются съ особой, характерной для этой стадіи, скоростью. О. Виггеръ <sup>5)</sup> показалъ, что для  $\alpha$ -лучей радиотеллура скорость эта опять-таки иная (меньше), чѣмъ у радія.

Рутерфордъ въ свое время изучалъ отклоненіе  $\alpha$ -лучей магнитомъ и вычислялъ для нихъ отношенія  $e/m$ , т. е. электрическаго заряда къ массѣ; онъ не могъ получить хорошихъ результатовъ, такъ какъ бралъ бромистый радій въ состояніи радиоактивнаго равновѣсія, то есть испускавшій разнообразныя  $\alpha$ -лучи. Въ виду этого Рутерфордъ <sup>6)</sup> предпринялъ новое изслѣдованіе, пользуясь уже чистымъ продуктомъ—RaC, для полученія котораго активировалъ проволоку радіемъ и оставлялъ ее на 15 минутъ лежать, для уничтоженія RaA. Изученіе отклоненія лучей магнитомъ дало ему возможность вычислить для нихъ

$$e/m = 6,5 \times 10^3,$$

<sup>1)</sup> Jahrb. der Rad. u. Electron., 2, 4.

<sup>2)</sup> Physik. Z., 6, 666; C. R., 141, 485.

<sup>3)</sup> Phys. Z., 6, 683.

<sup>4)</sup> Philos. Mag., 10, 318 и 600.

<sup>5)</sup> Jahrb. der Rad. u. Electr., 2, 391.

<sup>6)</sup> Philos. Mag., 10, 163.

число, близкое къ прежнимъ даннымъ. А. Стэнли Мекензи <sup>1)</sup> произвелъ такія же измѣренія, пользуясь инымъ методомъ; его данныя нѣсколько ниже, чѣмъ у Рутерфорда. На основаніи отклоненія  $\alpha$ -лучей не только въ магнитномъ полѣ, но и въ электростатическомъ, онъ нашелъ въ среднемъ:

$$e/m = 4,6 \times 10^3,$$

откуда, принимая зарядъ  $\alpha$ -луча равнымъ обыкновенному заряду іона, вѣсъ  $\alpha$ -частицы вычисляется въ 2,2, т. е. между водородомъ и геліемъ. Если при дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ выяснится, что цифры Стэнли Мекензи, дѣйствительно, слишкомъ низки, то разница въ вѣсѣ между  $\alpha$ -лучомъ и атомомъ гелія еще сгладится.

Очень интересные результаты получилъ Рутерфордъ (въ цитированной только что работѣ), изучая поглощеніе  $\alpha$ -лучей RaC; для этого онъ покрывалъ активированную проволоку листочками алюминія (въ 0,00031 сант. толщины), отклонялъ проходившіе лучи магнитомъ и фотографировалъ ихъ. При 13 такихъ листочкахъ (равносильныхъ 6,5 сант. воздуха)  $\alpha$ -лучи сохранили еще 41% своей энергіи и давали рѣзкій снимокъ, но когда была прибавлена 13-я пластинка, дѣйствіе на фотографическую пластинку совершенно прекратилось, хотя, конечно,  $\alpha$ -лучи не могли при прохожденіи черезъ одну эту пластинку потерять всѣ оставшіеся 41% энергіи. Прекратилось и дѣйствіе на сѣрнистый цинкъ, а Бругъ показалъ, что по прохожденіи 6,7 сант. воздуха лучи эти не вызываютъ больше іонизации. Очевидно, есть извѣстный предѣлъ скорости, ниже котораго  $\alpha$ -лучи не производятъ всѣхъ этихъ дѣйствій, и, слѣдовательно, совершенно не могутъ быть нами обваружены, хотя, несомнѣнно существуютъ. Возможно, поэтому, что тѣ стадіи распада, которыя по вынѣшнимъ представленіямъ совершаются безъ лучеиспусканія, на самомъ дѣлѣ сопровождаются образованіемъ  $\alpha$ -лучей, но съ слишкомъ малой скоростью, вслѣдствіе чего мы не въ силахъ ихъ открыть.

До сихъ поръ существованіе положительнаго заряда у  $\alpha$ -лучей доказывалось отклоненіемъ ихъ магнитомъ; всѣ попытки доказать его непосредственнымъ измѣреніемъ, какъ это сдѣлано для  $\beta$ -лучей, оканчивались пока неудачей. Неожиданное объясненіе этому дали опыты Дж. Томсона <sup>2)</sup>, изслѣдовавшаго вліяніе половія на скорость потери заряда электроскопомъ при значительной пустотѣ. При разстояніи между активнымъ тѣломъ и электроскопомъ въ 1 мм. одинаково быстро утрачивался и положительный и отрицательный зарядъ; при разстояніи же въ 4—5 сант. утрачивался одинъ лишь положительный зарядъ, и только при образованіи магнитнаго поля могъ утрачиваться и зарядъ отрицательный. Эти факты заставили Томсона придти къ убѣжденію, что половій одновременно съ положительно заряженными  $\alpha$ -лучами испускаетъ еще отрицательно заряженные частицы, отличающіяся отъ  $\beta$ -лучей своей малой скоростью; въ силу ея они поглощаются уже тонкимъ алюминіевымъ листочкомъ. Дальнѣйшіе его опыты доказали, что такіе лучи даетъ и радій, а также и уранъ <sup>3)</sup>;

<sup>1)</sup> Philos. Mag., 10, 538.

<sup>2)</sup> Proceed. Camb. Philos. Soc., 13, I, 49; Chem. Centr., 1905, I, 1207.

<sup>3)</sup> Nature 71, 438.

г-жа Слатеръ доказала, что ихъ образуютъ также эманация радія и торія <sup>1)</sup>, откуда видно, что они не имѣютъ ничего общаго съ  $\beta$ -лучами и возникаютъ одновременно съ  $\alpha$ . Фр. Содди <sup>2)</sup> предполагаетъ, что  $\alpha$ -лучи при своемъ выходѣ нейтральны, но при столкновеніяхъ съ молекулами газа іонизуютъ ихъ, и при этомъ и сами теряютъ отрицательно заряженный электронъ, приобретаю при этомъ положительный зарядъ; эти электроны и представляютъ собою лучи, открытые Дж. Томсономъ. Такому взгляду противорѣчатъ опыты Рутерфорда <sup>3)</sup> доказавшаго присутствіе лучей Томсона и положительный зарядъ  $\alpha$ -лучей и въ сильномъ вакуумѣ, гдѣ  $\alpha$ -лучамъ не съ чѣмъ сталкиваться; Рутерфордъ полагаетъ поэтому, что частицы заряжены положительно уже въ самый моментъ возникновенія.

Что касается  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей, то ихъ природы установлены достаточно твердо;  $\beta$ -лучи представляютъ собою отрицательно заряженные электроны, а  $\gamma$ -лучи, являются слѣдствіемъ ударовъ  $\beta$ -частицъ подобно тому, какъ рентгеновскіе, вполне сходные съ  $\gamma$ , вызываются катодными. Пашенъ пытался доказать, что и  $\gamma$ -лучи заряжены отрицательнымъ электричествомъ но опыты Дж. Томсона <sup>4)</sup>, который заставлялъ свинцовый цилиндръ поглощать  $\gamma$ -лучи и убѣдился, что онъ никакого заряда при этомъ не приобретаетъ, доказали, что  $\gamma$ -лучи не заряжены электричествомъ вовсе. О. Виггеръ <sup>5)</sup> опредѣлялъ коэффициентъ поглощенія  $\gamma$ -лучей для разныхъ металловъ и нашелъ, что отношеніе коэффициента къ плотности металловъ ( $\kappa/\rho$ ) есть величина постоянная, что указываетъ на гомогенность  $\gamma$ -лучей.

Т. Годлевскій <sup>6)</sup> изслѣдуя  $\beta$  и  $\gamma$ -лучи активія, нашелъ, что и тѣ и другіе гомогенны, судя по постоянной величинѣ  $\kappa/\rho$ , но сильно отличаются по своей поглощаемости отъ радіевыхъ: такъ, 0,21 мм. алюминія поглощаютъ уже половину активіевыхъ  $\beta$ -лучей (для радія 0,5 мм.), а 1,92 мм. свинца удерживаютъ половину  $\gamma$ -лучей активія, которые, слѣдовательно, поглощаются въ 10 разъ сильнѣе, чѣмъ  $\gamma$ -лучи радія.

Когда  $\beta$  и  $\gamma$ -лучи падаютъ на какое нибудь тѣло, то послѣднее, подъ вліяніемъ ихъ, начинаетъ съ своей стороны испускать лучи. Явленіе это было изслѣдовано А. Риги <sup>7)</sup>, Г. Кучера <sup>8)</sup> и особенно подробно Макъ-Клелландомъ <sup>9)</sup>. Большая часть этихъ вторичныхъ лучей вызывается  $\beta$ -лучами, но вліяютъ и  $\gamma$ ; при освѣщеніи пластинокъ станныоля, вторичные лучи тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше этихъ пластинокъ, то есть чѣмъ толще слой станныоля, откуда слѣдуетъ, что вездѣ, куда только проникаютъ первичные лучи—появляются вторичные. Состояніе поверхности тѣла, а также температура ихъ не имѣютъ значенія, но разные тѣла испускаютъ вто-

<sup>1)</sup> Phil. Mag., 10, 460.

<sup>2)</sup> Nature, 71, 438.

<sup>3)</sup> Phil. Mag., 10, 193.

<sup>4)</sup> Proceed. Cambr. Phil. Soc., 13, 121; Nature, 71, 430, Chem. Centr., 1905, II, 18.

<sup>5)</sup> Jahrb. der Rad. u. Electron. 2, 391.

<sup>6)</sup> Phil. Mg., 10, 375.

<sup>7)</sup> Atti R., Acad. dei Lincei, [5], 14, I, 556.

<sup>8)</sup> Annal. der Physik., 18, 975.

<sup>9)</sup> Phil. Mag., 9, 230; Nature, 71, 390.



ичные лучи и съ разной интенсивностью. Въ общемъ, эта интенсивность падаетъ вмѣстѣ съ атомнымъ вѣсомъ тѣлъ, но пропорциональности здѣсь нѣтъ. Вторичные лучи по поглощаемости близки къ первичнымъ, отклоняются всѣ магнитомъ, но частью труднѣе  $\beta$ -лучей. Дж. Томсонъ <sup>1)</sup>, а также Г. Бумстидъ <sup>2)</sup> установили, что съ прекращеніемъ дѣйствія  $\beta$  и  $\alpha$ -лучей моментально прекращается и испусканіе вторичныхъ лучей, такъ же явленій настоящей вторичной радиоактивности здѣсь не имѣется.

Мы видимъ, что въ общемъ изученіе радиоактивности подвигается впередъ очень быстро и приноситъ все новые интересные результаты. Мы можемъ еще составить себѣ вполнѣ определенное представленіе о механизмѣ радиоактивнаго процесса, хотя неоднократно предлагались и предлагаются <sup>3)</sup> модели атомовъ, объясняющія эти явленія. Но сущность радиоактивности и ходъ процесса выяснены въ значительной степени. Всѣ исследователи признають, что наиболѣе характернымъ является здѣсь испусканіе матеріальныхъ частицъ ( $\alpha$  и  $\beta$  лучей). Фр. Содди, на этомъ основаніи, даетъ такое опредѣленіе: радиоактивнымъ называется вещество, которое съ существеннымъ свойствомъ является способностью испускать въ видѣ лучей матеріальныя частицы.

Это опредѣленіе хорошо отмѣняетъ особенность истинно-радиоактивныхъ элементовъ, но мы видѣли, что въ слабой степени активностью обладаютъ, повидимому, всѣ элементы. Широкая распространенность сильно активныхъ тѣлъ и радиоактивности вообще указываетъ на важное значеніе этихъ явленій въ общемъ ходѣ процессовъ природы, значеніе, которое пока далеко еще не выяснено. Такъ, напримѣръ, Р. Стрэггъ <sup>4)</sup> указываетъ, что для объясненія теплоты земли ея радиоактивностью, послѣдняя должна въ среднемъ выражаться въ урановыхъ единицахъ всего числомъ  $6 \times 10^{-14}$ , тогда какъ радиоактивность обыкновенныхъ матеріаловъ даже выше этого и равна, для наименѣе активныхъ,  $7 \times 10^{-11}$  уранов. ед. Изслѣдованіе горныхъ породъ, а особенно метеоритовъ можетъ дать вѣрные указанія для рѣшенія этого вопроса.

Для урана, радіоторія и активія твердо установлено, что при радиоактивномъ процессѣ ихъ атомы распадаются. Но нѣтъ основаній думать, что одни только эти элементы постоянно разлагаются, тѣмъ болѣе, что и стальные активны, хотя слабо. Дональдъ и Муррей <sup>5)</sup> указываютъ на то, что не одни уранъ и радій появляются всегда вмѣстѣ; есть и другія подобныя нераздѣльныя пары элементовъ, — напримѣръ: свинецъ и серебро. Но сихъ поръ не извѣстно случая, гдѣ бы свинцовая руда не содержала серебра наоборотъ. И было бы крайне интересно тщательно очистить тоннъ 10 свинца отъ серебра, и лѣтъ черезъ 10 изслѣдовать, не образовалось ли вновь нѣкоторое количество его. Правда, Норманъ Кемпбелль <sup>6)</sup> думаетъ,

<sup>1)</sup> Proceed. Cambr. Philos. Soc., 13, 125; Chem. Centr., 1905, II, 193; см. также Nature, 71, 430.

<sup>2)</sup> Lord Kelvin, Philos. Mag., 10, 695; S. Walker, Nature, 71, 406.

<sup>3)</sup> Jahrb. der Rad. u. Electron., 2, 1.

<sup>4)</sup> Nature, 73, 173.

<sup>5)</sup> Nature, 73, 125.

<sup>6)</sup> Nature, 73, 152.

что, судя по слабой активности свинца, разложение его длится миллионы лѣтъ, а потому опытъ съ 10 тоннами неосуществимъ, но признаеть, что свинцовыя руды, содержащія серебро, значительно моложе. Болтвудъ <sup>1)</sup>, въ поискахъ за конечными продуктами радиоактивнаго разложенья, обращаетъ вниманіе на то, что уранъ всегда сопровождается свинцомъ, торіемъ, висмутомъ и баріемъ. Интересно, что древніе минералы часто содержатъ воду въ то время, какъ окружають ихъ безводныя горныя породы, и что урановая смоляная руда даетъ при накаливанія съ содой въ струѣ угольной кислоты металлическій свинецъ, хотя окись свинца при накаливаніи съ окислами урана и содой не восстанавливается; эти факты показываютъ, что къ элементамъ, сопровождающимъ радиоактивные минералы, надо, быть можетъ, причислить и водородъ.

Фр. Содди <sup>2)</sup> также допускаетъ мысль, что не одинъ радій является временно существующимъ элементомъ, постоянно съ одной стороны разлагающимся, а съ другой—образующимся вновь. Онъ обращаетъ вниманіе на такъ называемые драгоценные металлы—золото, платину, которыхъ до сихъ поръ никогда не находили въ дѣйствительно большихъ количествахъ подобно тому, какъ мало шансовъ найти очень много радія. Весьма интересно, что, по его изслѣдованіямъ, всѣ образцы старой платины, которые ему удалось достать, содержали гелій; а присутствіе гелія можетъ служить важнымъ симптомомъ.

Въ этой области—изученія жизни элементовъ—несомнѣнно предстоитъ много работы. По справедливому замѣчанію Содди тутъ мало человѣческой жизни, за это должны были бы взяться націи, и соответствующіе опыты должны были бы вестись изъ столѣтія въ столѣтіе, если (прибавлю съ своей стороны) не удастся, наконецъ, найти средство ускорять радиоактивные процессы.

---

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Science Silliman, [4], 20, 283. Chem. Centr., 1905 II, 1487.

<sup>2)</sup> Nature, 73, 151.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ

### Живой организмъ, какъ химическій агентъ; обзорѣніе нѣкоторыхъ вопросовъ фотосинтеза въ растеніяхъ.

Р. Мельдола <sup>1)</sup>.

Въ развитіи химіи, какъ и всѣхъ другихъ естественныхъ и физическихъ знаній, раскрывается принципъ, согласно которому значительные успѣхи, отмѣчающіе собой эпохи въ исторіи наукъ, были сдѣланы благодаря усвоенію и примѣненію къ данной области методовъ, принадлежащихъ другимъ отраслямъ знанія. Этотъ принципъ покоится на философскомъ основаніи — единствѣ природы; на существованіи въ дѣйствительности только единого знанія, подраздѣленіе котораго на отрасли вытекаетъ изъ несовершенства нашихъ познавательныхъ способностей и есть скорѣе дѣло практическаго удобства, чѣмъ отраженіе какихъ-либо реальностей, стоящихъ за обособленными нашими классификаціями группами явленій.

Было бы рискованнымъ прецедентомъ мнѣ съ этой кафедры сколько нибудь вступить въ область абстрактнаго философскаго изслѣдованія, но въ отношеніи вышеупомянутаго принципа, его примѣненія въ нашей наукѣ химіи, мы всѣ знаемъ, какіе громадныя успѣхи послѣдовали за введеніемъ вѣсовъ, термометра, калориметра, призмы, поляриметра и электрическаго тока. Физическіе методы для опредѣленія химическаго строенія стали пріобрѣтать все большее и большее значеніе, — имъ предназначено играть и еще большую роль въ химіи будущаго; достаточно вспомнить, въ связи со строеніемъ молекулы, какую роль сыграла призма въ опредѣленіи преломляемости или поглощательной способности, или объ примѣненіи съ подобной же цѣлью поляризатора въ случаѣ соединеній оптически дѣятельныхъ или временно ставшихъ таковыми въ электромагнитномъ полѣ. Усовершенствованное примѣненіе термометра для опредѣленія пониженій температуръ замерзанія, производимыхъ въ растворѣ различными химическими соединеніями, привело къ криоскопическому и эбулиоскопическому методамъ опредѣленія молекулярнаго вѣса, нынче практикуемымъ всѣми работающими въ нашихъ лабораторіяхъ. Электрический токъ, примѣненный впервые Дэви только какъ разлагающій агентъ, въ послѣднее время эксплуатированъ съ хорошимъ результатомъ въ органическомъ синтезѣ; электропроводность, какъ методъ опредѣленія строенія электролитовъ въ растворѣ, можетъ быть отнесена къ

<sup>1)</sup> R. Meldola. Journ. Chem. Soc. 89, 749 (1906).



новѣйшимъ приобрѣтеніямъ нашей науки, возникшимъ изъ приложенія физическихъ методовъ. Оправдаетъ ли тихій электрическій разрядъ — «*effluve électrique*» французскихъ физиковъ—надежды тѣхъ, кто пропагандировалъ его примѣненіе для синтеза, это должны рѣшить еще предстоящія экспериментальныя изслѣдованія.

Современная теорія строенія матеріи, хотя и не имѣетъ въ настоящій моментъ практическаго вліянія на наши чисто химическіе методы, можетъ тѣмъ не менѣе въ будущемъ освѣтить такіе основные вопросы какъ структура химическаго атома и природа валентности. Какова бы ни была дальнѣйшая судьба электронной теоріи атома въ рукахъ физиковъ, интересно отмѣтить, что эта работа началась съ изученія прохожденія электричества черезъ газы съ цѣлю прежде всего наблюдать и зарегистрировать ихъ спектры испусканія. Отъ старой «Гейсселерової трубки» со слабымъ разрѣженіемъ мы перешли къ «высокому разрѣженію» и къ «ультрагазовой» формѣ матеріи, открытой Круксомъ, связь которой съ послѣдними измѣненіями физической концепціи атома составляетъ достояніе новѣйшей исторіи вопроса. Этотъ примѣръ съ нашей точки зрѣнія очень ярко иллюстрируетъ взаимную зависимость физики и химіи.

Открытіе инертныхъ газовъ группы гелія, начало которому было положено наблюденной лордомъ Рэлеемъ разницей въ плотностяхъ атмосфернаго азота и азота изъ химическихъ соединений и произведеннымъ затѣмъ имъ и Рамзаемъ выдѣленіемъ аргона, можетъ быть разсматриваемо какъ результатъ мастерскаго пользованія вѣсами. Нельзя не упомянуть о фотографическихъ пластинкахъ, примѣненіе которыхъ въ химическихъ изслѣдованіяхъ дало замѣчательные результаты. Не будетъ преувеличеніемъ сказать, что цѣлая новая область радіоактивности, начиная съ открытій Беккерелемъ излученій урана, была открыта благодаря дѣйствію ихъ на броможелатиновую пленку. Открытіе Кюри радія также было облегчено, и, можетъ быть, даже слѣдуетъ сказать, стало возможнымъ благодаря примѣненію физическаго прибора, электроскопа съ золотыми листочками, который открываетъ и измѣряетъ радіоактивность въ силу іонизирующаго дѣйствія радіацій на воздухъ и слѣдующаго отсюда разряда наэлектризованныхъ листиковъ электроскопа.

Изъ каждой отрасли знанія примѣровъ, подобныхъ вышеприведеннымъ, можно привести сколько угодно. Напоминая вамъ объ этихъ общеизвѣстныхъ фактахъ въ исторіи современной химіи, я имѣю въ виду выдвинуть для дальнѣйшаго освѣщенія темныхъ областей нашей науки принципъ обращенія къ другимъ областямъ знанія. Если существуетъ въ природѣ какой-нибудь факторъ, изученіе котораго нами пока еще недостаточно использовано, мнѣ кажется, именно въ его направленіи лежитъ общаѣе будущее великихъ успѣховъ. Такой есть: еще въ очень отдаленные періоды исторіи земли онъ разрѣшалъ химическія и — да будетъ мнѣ дозволено прибавить — физическія проблемы чудеснѣйшимъ образомъ при помощи методовъ, которыхъ мы пока еще не можемъ воспроизвести въ нашихъ лабораторіяхъ; слѣдуя имъ мы должны войти въ совершенно новыя области изслѣдованія. Агентъ, о которомъ я веду рѣчь — живой организмъ.

Физикамъ и физиологамъ достаточно хорошо извѣстно, какого совершенства достигъ живой организмъ въ развитіи своихъ зрительныхъ и слу-

овыхъ средствъ, въ образованіи и храненіи электрическаго заряда; въ превращеніи химической энергіи въ фосфоресцирующій свѣтъ; въ утилизаціи потенціальной энергіи (имѣющей первоначальнымъ источникомъ солнечное лучеиспусканіе) органическихъ пищевыхъ веществъ съ коэффициентомъ полезнаго дѣйствія, не достигаемымъ никакими механизмами; въ развитіи органовъ для использованія газовой и жидкостной диффузіи, осмотическаго давленія, капиллярности или для вызова обусловливаемыхъ явленіями дифракціи и интерференціи великолѣпнѣйшихъ окрасокъ. По всей бѣроятности нѣкоторые изъ низшихъ животныхъ обладаютъ органами воспріятія эфирныхъ возмущеній за предѣлами чувствительности человѣка и высшихъ животныхъ. Не мѣлъ спрашивать, исчерпали ли физики всѣ возможные уроки жизненной физики. Я не претендую ни на что въ этой области, кромѣ роли заинтересованнаго наблюдателя, но я твердо увѣренъ, что, если бы сдѣлать основательный обзоръ настоящаго состоянія физики жизни, мы бы нашли массу необъясненныхъ явленій. Какъ бы то ни было, если чудесныя физическія проявленія живого организма признаны, какъ то и слѣдуетъ сдѣлать предъ лицомъ фактовъ, — не менѣе дивительной и таинственной является химическая сторона жизни организма. Невозможно созерцать проблемы химіи жизни не приходя къ заключенію, что онѣ окружены тайнами въ такой же или еще большей степени, чѣмъ физика жизни. Я смѣю думать, что ближайшихъ значительныхъ шаговъ въ области органической химіи должно ждать именно въ этомъ направленіи—въ освѣщеніи химическихъ процессовъ, протекающихъ въ живыхъ растеніяхъ и животныхъ, какъ причинъ и слѣдствія ихъ жизнедѣятельности.

Существенныя химическія превращенія, производимыя живымъ организмомъ, какъ въ области синтеза, такъ и разложенія органическихъ соединений, достаточно извѣстны. Не менѣе извѣстно, что, хотя аналогичныя змѣненія могутъ во многихъ случаяхъ быть воспроизведены въ лабораторіи, методы лабораторной практики не тождественны съ методами жизни. Говоря я хочу сказать, что, если бы было возможно слѣдовать шагъ за шагомъ за образованіемъ какого либо органическаго соединенія въ теченіе его синтеза въ живомъ организмѣ—если бы даже жизненный циклъ сходилъ изъ такихъ простыхъ матеріаловъ какъ углекислота и вода—то казалось бы, что промежуточныя ступени въ большинствѣ случаевъ, — быть можетъ, во всѣхъ—въ лабораторіяхъ и въ живомъ организмѣ совершенно различны. Химическія превращенія органическихъ соединений въ живомъ организмѣ представляютъ вѣтъ изслѣдованія, связанную съ значительными практическими трудностями, частью вслѣдствіе переходнаго характера промежуточныхъ степеней, частью вслѣдствіе недостатка годныхъ для діагноза химическихъ и микрохимическихъ методовъ. Тѣ нити генетическихъ отношеній, какія были схвачены до сихъ поръ, большею частью даны фізіологіей. Химическая реализація этихъ превращеній, совершенно независимо отъ вопросовъ метода, въ большинствѣ случаевъ ускользнула отъ искусства химиковъ. Этотъ фактъ даже самъ по себѣ даетъ серьезный поводъ утверждать, что когда мы проникнемъ далѣе въ тайну жизненныхъ процессовъ, живой организмъ обогатитъ нашу науку большими и почти непочатыми запасами химическихъ данныхъ. Фізіологи до извѣстной степени учли рас-



тущую важность этой стороны ихъ предмета. Ихъ методы доведены до уровня нашихъ чисто химическихъ методовъ, и современная школа считаетъ въ своемъ числѣ работниковъ съ основательной химической подготовкой. Въ вѣкоторыхъ нашихъ университетахъ, какъ въ Ливерпульѣ, Глазго, основаны кафедръ физиологической химіи; недавно появились также журналы, посвященные біологической химіи. Многие изъ выдающихся физиологовъ настаивали на необходимости коопераціи въ работахъ съ химиками. Мнѣ достаточно упомянуть обзоръ д-ра Галлибуртона по физиологической химіи въ послѣднемъ томѣ нашего ежегоднаго отчета. По поводу основанія кафедръ физиологической химіи въ университетѣ въ Глазго, проф. Макъ Кендрикъ сказалъ: «Я думаю, что почти навѣрное ближайшій большой успѣхъ въ физиологіи послѣдуетъ со стороны физиологической химіи. Въ теченіе послѣднихъ 60 лѣтъ многія физическія явленія живого организма были изучены при помощи специальныхъ методовъ. Мнѣ кажется, что мы не можемъ ждать уже многого ни отъ примѣненія графическаго метода регистраціи, ни отъ испытанія дѣйствія электричества на живыя ткани. Микроскопъ и методы гистологическаго изслѣдованія оставляютъ желать малаго въ томъ, что касается нашихъ знаній структуры элементарныхъ тканей и строенія органовъ. Должно сдѣлать новый шагъ. Ни одинъ методъ изысканія не кажется столь привлекательнымъ и столь обѣщающимъ, какъ строгое, систематическое и методическое изслѣдованіе протекающихъ въ живомъ веществѣ химическихъ явленій... Отсюда крайняя важность для будущаго физиологической науки работы рука объ руку физиолога и химика»<sup>1)</sup>.

Въ виду этого и подобныхъ авторитетныхъ заявленій за послѣдніе годы, я думаю, что какъ разъ пришло время физиологамъ призвать, что химіи предстоитъ научиться у физиологіи столь же многому, какъ послѣдней у химіи.

Просмотръ текущей физиологической литературы убѣдитъ химиковъ, что промежуточные ступени въ эволюціи органическихъ соединений въ живыхъ растеніяхъ и животныхъ или неизвѣстны или заполнены гипотетическими уравниваніями, являющимися болѣе или менѣе правдоподобными и имѣющими скорѣе физиологическія, чѣмъ чисто химическія основанія спекуляціями. Такіе спекулятивные шаги, за отсутствіемъ опытаго знанія, конечно, законны; они полезны, если трактуются надлежащимъ образомъ, но становятся опасными, если ихъ безъ подтверждающихъ доводовъ считать представляющими дѣйствительное теченіе біохимическихъ превращеній. То обстоятельство, что при обстоятельномъ изслѣдованіи или при открытіи новыхъ методовъ такіа гипотетическія утвержденія часто оказывались ошибочными, съ ясностью показываетъ необходимость за многими изъ того химическаго матеріала, какой попалъ въ физиологическую литературу, болѣе рѣшительно признать спекулятивный характеръ. Пересмотръ этихъ біохимическихъ гипотезъ соединенными трудами физиологовъ и химиковъ — вотъ задача, неотложность разрѣшенія которой столь энергично защищалась Галлибуртономъ, Макъ Кендрикомъ и друг.

<sup>1)</sup> Nature. 40. 640; Oct. H. 1904.



Въ Англіи мы можемъ съ гордостью указать на результаты, достигнутые въ растительной химіи Брауномъ и его сотрудниками. Итоговъ величайшей важности можно ждать отъ систематическаго изученія энзимовъ, ихъ отношенія къ химической структурѣ; отъ изслѣдованія, начатаго Эм. Фишеромъ и столь энергично продолжаемаго теперь и въ Англіи и на континентѣ.

Если физиологія обратила вниманіе химиковъ на обширный классъ химическихъ измѣненій, до сихъ поръ невоспроизведенныхъ въ лабораторіяхъ и имѣющій до сихъ поръ объясненіе только гипотетическое, то, съ другой стороны, не менѣе вѣрно, что съ каждымъ успѣхомъ органической химіи работники въ этой области старались примѣнять новые факты и методы или новые теоретическіе выводы къ освѣщенію біохимическихъ явленій. Вторженіе химика въ область физиологіи привело къ блестящему успѣху въ рукахъ такого работника какъ Э. Фишеръ, мемуары котораго о сахарахъ, о пуриновыхъ основаніяхъ всегда будутъ считаться классическими; за его дальнѣйшими шагами по пути къ тайнамъ бѣлковаго синтеза слѣдять съ живѣйшимъ интересомъ и физиологи и химики. Не въ порицаніе, конечно, этому великому мастеру химическаго синтеза, я скажу, что и до сихъ поръ мы все-таки не знаемъ ни происхожденія, ни этаповъ синтеза въ живомъ организмѣ оптически дѣятельнаго сахара, или основаній группы пурина или протейдовъ.

Быть можетъ, интересно въ качествѣ иллюстраціи къ тому, насколько мало мы проникли въ біохимическіе процессы, дать краткую исторію и подвести итогъ настоящему состоянію такой основной для всѣхъ біохимическихъ синтезовъ области знанія, какъ фотосинтезъ въ зеленой листѣ растений. Довольно замѣчательно, что разрѣшеніе задачи такой огромной важности такъ долго не давалось химикамъ. Физическая сторона фотохимической ассимиляціи въ зеленомъ листѣ была предметомъ исчерпывающихъ изслѣдованій Тимирязева, Г. Брауна съ сотрудниками и Ф. Блэкмана. Исторія химической стороны изслѣдованія процесса занимала многихъ авторовъ. Для полнаго освѣдомленія въ этой области я долженъ отравить васъ къ признаннымъ классикамъ по физиологіи растений и къ нѣкоторымъ спеціальнымъ сочиненіямъ: среди нихъ должно обратить вниманіе на лекцію проф. С. Вайнса, читанную въ нашемъ обществѣ въ 1878 г. (*J. chem. S.* 33, 375), на президентскую рѣчь въ застѣваніи Британской ассоціаціи въ Дуврѣ въ 1899 г. (*B. A. Rep. Dover. 1899*, 664), на маленькую работу Мазе: «Эволюція углерода и азота въ мірѣ живого». (*Scientia* № 6. Carré et Naud. Paris. 1899). Въ итогѣ историческое сводки находимъ, что въ то время, какъ былъ сдѣланъ явственный успѣхъ въ нашихъ свѣдѣніяхъ о физикѣ процесса, главные факты химическаго характера, которые могли быть разсматриваемы, какъ окончательно и точно установленные, были слѣдующіе: зеленые растенія получаютъ свой углеродъ изъ углекислоты (Пристлей 1771; Ингенгусъ 1779, Сенебье 1788); объемъ выдѣляемаго кислорода приблизительно равенъ объему поглощаемой углекислоты (де Соссюръ 1804; Вуссинъ *C. R.* 53. 862); въ обратномъ процессѣ дыханія тѣ же самыя отношенія между объемами углекислоты и кислорода не сохранены точно (Бовье и Манженъ *C. R.* 100, 1303, 1519 и другіе изслѣдователи); первый видимый продуктъ процесса — крахмалъ (*Sachs Bot. Zeit. 1862*, 20, 365); первый сахаръ, который можно

идентифицировать нынѣ извѣстными химическими методами—тростниковый сахаръ (Браунъ и Моррисъ. J. chem. S. 63. 604). Къ этимъ даннымъ можемъ присоединить наблюденія Ушера и Пристлея, сообщенныя Королевскому Обществу въ истекшемъ январѣ и заключающіяся въ томъ, что первое распознаваемое соединеніе алдегиднаго характера есть муравьиный алдегидъ (Proc. Roy. Soc. series B. 77. 369). Начиная съ этихъ соединеній, въ дальнѣйшемъ, если мы пожелаемъ изслѣдовать вещества, получающіяся въ результатѣ фотоллиза, мы вступаемъ въ область болѣе или менѣе гипотетическую. Больше тридцати пяти лѣтъ прошло съ тѣхъ поръ, какъ Бэйеръ выдвинулъ свое хорошо извѣстное предположеніе, что первымъ продуктомъ ассимиляціи является муравьиный алдегидъ, образующійся при фотоллизѣ изъ углекислоты въ присутствіи воды съ выдѣленіемъ свободного кислорода (Berl. Ber. 3. 63); образовавшійся такимъ образомъ алдегидъ претерпѣваетъ углеводную полимеризацію. Хотя эта гипотеза съ химической точки зрѣнія правдоподобна, но въ ея пользу до самаго послѣдняго времени не было удовлетворительныхъ фیزیологическихъ доводовъ. Всѣ попытки доказать существованіе муравьиного алдегида въ зеленыхъ частяхъ растений приводили до сихъ поръ къ результатамъ неубѣдительнымъ. Опыты, предпринятые съ цѣлью установить, могутъ ли растенія утилизировать этотъ алдегидъ непосредственно, какъ источникъ углеводовъ, обнаружили только, что соединеніе дѣйствуетъ на растенія, какъ ядъ, хотя, быть можетъ, это заключеніе придется измѣнить въ виду недавнихъ утвержденій Буйляка (C. R. 135, 1369; 136, 1155) и Требу (Flora 1903, 73), согласно которымъ нѣкоторыя растенія могутъ образоватъ крахмалъ при выращиваніи ихъ въ очень разбавленныхъ растворахъ алдегида. Часто цитируемые опыты Вокорнаго (Berl. Ber. 24. 103) также могутъ быть разсматриваемы какъ доводъ въ этомъ же направленіи: Вокорному удалось добиться усвоенія растеніями гидроксиметилсульфатовъ. Во всѣхъ такихъ опытахъ питанія, какъ бы то ни было, мы не имѣемъ прямыхъ доказательствъ, такъ какъ всегда есть возможность предварительнаго превращенія алдегида въ сахаръ, а извѣстно, что сахаръ растенія при выращиваніи могутъ усваивать съ образованіемъ крахмала. Всѣ эти вопросы вполне разсмотрѣны въ классическихъ монографіяхъ; полезное синоптическое резюме состоянія знаній въ этой области вплоть до 1904 г. дано въ статьѣ, опубликованной въ текущемъ году Эйлеромъ (Berl. Ber. 37. 3412). Отрицательный доводъ, то есть отсутствіе доказательства существованія свободного алдегида въ растеніяхъ—не можетъ быть разсматриваемъ, какъ роковой для гипотезы, такъ какъ скорость, съ какой алдегидъ конденсируется съ различными органическими соединеніями, можетъ хорошо объяснить его быструю фиксацію въ центрахъ фотосинтеза, какъ это и предположилъ 0. Лёвъ въ 1889 г. (Berl. Ber. 22, 484). Послѣднее сообщеніе объ фотосинтезѣ гг. Ушера и Пристлея, о которомъ я уже упоминалъ, кажется двинуло нашу науку въ значительной степени. Я говорю «кажется», такъ какъ, сколько я повимаю, авторы разсматриваютъ свою статью, какъ предварительную. Ихъ заключенія имѣютъ однако, настолько большую важность, что строгаго подтвержденія ихъ съ нетерпѣніемъ будутъ ожидать всѣ, кому знакома неубѣдительность фیزیологическихъ доводовъ. Согласно результатамъ, по сколько они извѣстны, нормальными продуктами фотоллиза являются му-



равнинный алдегидъ и перекись водорода; изъ нихъ первый быстро фиксируется («конденсируется») живой протоплазмой, вторая разлагается особымъ энзимомъ съ выдѣленіемъ кислорода. О существованіи алдегида въ центрахъ фотосинтеза заключаютъ по образованію въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ листья напивались анилиновой водой, метиленаанилина, природа котораго устанавливалась по его кристаллической формѣ и другимъ свойствамъ. Но главное, что кажется мнѣ чрезвычайно важнымъ, это—что начальная стадія—фотолизъ угольной кислоты—согласно этимъ опытамъ, вовсе не является жизненнымъ процессомъ<sup>1)</sup>.

Зеленые листья *Elodea*, *Ulva* и *Enteromorpha*, въ которыхъ и протоплазма и энзимы убиты погруженіемъ въ кипящую воду, способны также въ присутствіи свѣта образовать изъ углекислоты муравьиный алдегидъ. Другими словами, дѣятельность хлорофильнаго аппарата, согласно этому взгляду, не нарушается устраниемъ жизнедѣятельности, но накапливающаяся въ результатѣ фотолизаперекись водорода убиваетъ хлорофиллъ и тогда реакція становится обратимой.

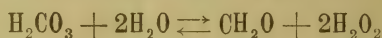
Такимъ образомъ, прежде всего мы приходимъ къ надеждѣ, что продолженіе работы въ вачатомъ направленіи дастъ намъ возможность опредѣлить съ нѣкоторой точностью, насколько фотосинтетическій процессъ необходимо связанъ съ дѣятельностью протоплазмы и энзимовъ и въ какой мѣрѣ онъ совершенно механиченъ. Слѣдуетъ отмѣтить, что протоплазматическая теорія жизненнаго процесса, предполагающая соединеніе углекислоты съ живой протоплазмой, какъ необходимую вступительную фазу къ фотосинтезу, получить смертельный ударъ, если будетъ окончательно установлено, что изъ угольной кислоты можетъ образоваться муравьиный алдегидъ и мертвый, но содержащій хлорофиллъ, листъ. Поэтому, въ частности новѣйшія работы и нуждаются въ такомъ строгомъ подтвержденіи. Должны быть также опредѣлены функціи хлорофилла, только какъ органическаго пигмента.

Гипотеза, приведшая изъ химіи въ біологію болѣе чѣмъ тридцать пять лѣтъ назадъ, получила такимъ образомъ со стороны фізіологіи болѣе отчетливую поддержку, чѣмъ это было до сихъ поръ. Изъ опытовъ гг. Ушера и Пристлея какъ будто выясняется причина, по которой предшествующіе экспериментаторы не успѣли въ полученіи убѣдительныхъ доводовъ присутствія въ зеленыхъ частяхъ растений муравьиного алдегида: они не удаляли предъ экспозиціей на свѣтъ дѣятельный конденсирующій агентъ—живую протоплазму. Эти же авторы утверждаютъ, что перегонкой паромъ получили (послѣ экспозиціи на свѣту) изъ листьевъ, которые были

<sup>1)</sup> Справедливо будетъ сказать, что сами авторы не дѣлаютъ этого заключенія, но оно, очевидно, слѣдуетъ изъ ихъ выводовъ. Такъ не можетъ быть ничего «живого» въ хлорофиллѣ листа, погруженнаго въ кипящую воду. Придется, по всей вѣроятности, если результаты опытовъ подтвердятся, отказаться отъ термина «фотосинтезъ», такъ какъ согласно этому взгляду фотолизъ угольной кислоты совершается простымъ дѣйствіемъ свѣта, слѣдующій же затѣмъ синтезъ углеводовъ, какъ протоплазматическій, вѣроятно, отъ свѣта не зависить. Последнее находится въ согласіи съ наблюденіемъ, что зеленые растения могутъ усваивать нѣкоторые сахара и образовывать крахмалъ въ темнотѣ. Энзимъ который разлагаетъ перекись водорода, по всей вѣроятности по природѣ своей отвѣчаетъ «каталазѣ». Лѣва. (Berl. Ber. 35. 2487. Chem. Centr. 1903, 1, 887).



«убиты», количества муравьиного альдегида достаточныя, чтобы открыть и установить природу этого соединенія (пробами на метиленамилинъ и тетрабромгексаметилентетраминъ). Изъ этого слѣдуетъ, что гипотеза Бэйера можетъ быть представлена, какъ обратимый процессъ:



Вызываемое хлорофилломъ поглощеніе энергіи обусловливаетъ направленіе реакціи слѣва направо—явленіе, нисколько независящее отъ какаго бы то ни было жизненнаго вліянія. Равновѣсіе достигается скоро и безъ такового влѣдствіе обратной реакціи. Функции протоплазмы и энзимовъ—суть функціи каталитическихъ веществъ, удаляющихъ оба продукта фотоліза и обезпечивающихъ непрерывное теченіе реакціи слѣва направо до той поры, пока извнѣ доставляется энергія.

Положеніе вопроса объ «ассимиляціи», по скольку дѣло идетъ о начальной стадіи, можетъ быть изложено такъ: вѣроятное химическое объясненіе синтеза углеводовъ предложилъ въ 1870 г. Бэйеръ, а затѣмъ физиологія до настоящаго года все давала въ пользу формальдегидной гипотезы доводы не рѣшающаго характера. Съ 1870 г. за рѣшеніе задачи съ химической стороны брались многіе работники и было создано много новыхъ гипотезъ или измѣненій первоначальной гипотезы. Нѣтъ необходимости входить въ разсмотрѣніе деталей этихъ позднѣйшихъ теоретическихъ работъ, такъ какъ онѣ составляютъ хорошо извѣстную часть литературы предмета, но важно отмѣтить, что фотолізъ углекислоты съ образованіемъ перекиси водорода и муравьиного альдегида былъ предложенъ въ 1877 г. на чисто химическихъ основаніяхъ Эрленмeyerомъ (Berl. Ber. 10. 634). Вслѣдствіе очень большого правдоподобія формальдегидной гипотезы, нашедшей поддержку какъ въ болѣе раннихъ, такъ и въ позднѣйшихъ наблюденіяхъ легкаго превращенія муравьиного альдегида въ сахаръ, многими работниками было принято, что, по всей вѣроятности, химическая задача образованія муравьиного альдегида изъ углекислоты и воды разрѣшена живымъ растеніемъ; были слѣланы попытки воспроизвести этотъ процессъ въ лабораторіи, независимо отъ хлорофилла или какаго либо «жизненнаго» агента. О первомъ положительномъ результатѣ въ этомъ направленіи опубликовалъ Бахъ въ 1893 г. (C. R. 116. 1145). Пропуская углекислоту чрезъ растворъ уксуснокислаго урана на солнечномъ свѣтѣ, онъ получалъ осадокъ гидратовъ окиси и закиси урана со слѣдами перекиси урана; ихъ образованіе онъ приписалъ фотолізу углекислоты съ образованіемъ муравьиного альдегида; никакого отчетливаго доказательства присутствія альдегида онъ не далъ. Въ другомъ сообщеніи, опубликованномъ въ томъ же году, какъ катализаторъ примѣненъ диметиламинъ; углекислота пропускалась чрезъ растворъ сульфата этого основанія на солнечномъ свѣтѣ: объ образованіи муравьиного альдегида заключали по цвѣту продукта (тетраметилдіаминодифенилметана) при окисленіи (реакція Трилла); подробности можно найти въ оригинальной статьѣ. Пять лѣтъ позднѣе Бахъ сообщилъ далѣе, что углекислота возстановляется съ образованіемъ нѣкотораго количества муравьиного альдегида водородо-палладіемъ; установленъ муравьиный альдегидъ метиленамилиновой и гексамети-

ентетраминовой пробами (С. R. 126. 479). Въ томъ же году фотолизъ углекислоты въ присутствіи уксуснокислаго урана былъ повторенъ въ іюлетовомъ свѣтѣ, и снова было констатировано образованіе муравьиного альдегида (Arch. Sc. phys. nat. Geneve 5. 40. 1898).

Эти результаты опытовъ Баха проникли въ біохимическую литературу, но были оставлены безъ вниманія до самаго послѣдняго времени. Важность задачи повела однако къ повторенію работы; настоящее состояніе дѣланій въ отношеніи этого основнаго процесса, можно сказать, до сихъ поръ нѣсколько неопредѣленно, поскольку дѣло касается чисто химическихъ доводовъ. Во-первыхъ, возстановленіе углекислоты всѣми до сихъ поръ примѣненными возстановителями приводило только къ муравьиной кислотѣ. Еще въ 1865 году Мали примѣнялъ для возстановленія карбонатовъ и бикарбонатовъ натріевую амальгаму (Lieb. Ann. 135. 119); его результаты подтверждены Балло (Berl. Ber. 17. 6.) и Либеномъ (Monatsh. 6. 211; 18, 582). Опытъ Баха съ водородо-палладіемъ, сколько мнѣ извѣстно, не былъ повторенъ. Электролитическое возстановленіе углекислоты было произведено въ 1870 г. Ройеромъ (С. R. 70. 731) и недавно стало предметомъ исчерпывающихъ изслѣдованій Цѣна, Яна (Berl. Ber. 37, 2836) и Леба (ibid. 35, 93). Всѣ эти экспериментаторы единодушно утверждаютъ, что единственный продуктъ возстановленія—муравьиная кислота; другими словами, за единственнымъ исключеніемъ водородо-палладія Баха, до сихъ поръ не найдено было ни одного возстановителя, который бы возстановленіе углекислоты доводилъ бы только до стадіи муравьиного альдегида



Согласно Муассану (С. R. 140, 1209), такой возстановитель, какъ водородистый калий, даетъ только муравьиную кислоту. Синтезъ муравьиного альдегида изъ углекислоты и водорода съ помощью тихаго электрическаго разряда былъ произведенъ, какъ извѣстно, больше, чѣмъ тридцать лѣтъ тому назадъ сэромъ Б. Броди (Proc. Roy. Soc. 22, 172); въ настоящее время эта тема находится въ рукахъ В. Леба (Berl. Ber. 37. 3593), который обѣщаетъ дальнѣйшія свѣдѣнія. Но даже, если принять, что между тихимъ разрядомъ и солнечной лучистой энергіей, какъ фотохимическими агентами, есть аналогія, я не думаю, чтобы какой бы то ни было результатъ, полученный этимъ методомъ, могъ дать опредѣленные свѣдѣнія о процессѣ фотосинтеза. Уже давно извѣстно, что при дѣйствіи тихаго разряда имѣютъ мѣсто диссоціація и электролизъ. Можно, конечно, ожидать, что смѣсь углекислоты и водяного пара въ качествѣ продуктовъ своего разложенія дастъ окись углерода и водородъ; хорошо извѣстно въ то же время, что послѣдніе въ такихъ условіяхъ образуютъ альдегидъ (Losanitsch und Jovitschitsch, Berl. Ber. 30. 136).

Быть можетъ, интересно отмѣтить, что въ своей первоначальной формѣ формальдегидная гипотеза Вейера постулировала предварительную диссоціацію углекислоты на окись углерода и кислородъ, но этотъ взглядъ не долго держался. Только въ истекшемъ январѣ нашему обществу была сообщена записка гг. Чадвикомъ и Рамсботтомъ (Proc. 22, 23) о томъ, что подѣляніемъ ультрафіолетоваго свѣта углекислота частью разлагается на



окисъ углерода и кислорода. Но существеннымъ условіемъ для такого распада является сухость газа, о чемъ, конечно, и рѣчи быть не можетъ при фотоллизѣ угольной кислоты въ зеленыхъ частяхъ ни живого, ни мертвого растенія. Въ направленіи фотолитического образованія муравьиного алдегида независимо отъ «жизненнаго» агента опыты Баха недавно были повторены Эйлеромъ (Ber. Berl. 37, 3414), который съ тѣми же катализаторами—уксуснокислымъ ураномъ и диметиллавиномъ—получилъ результаты отрицательные; онъ заключаетъ, что катализаторъ, играющій роль фотохимического возстановителя углекислоты, пока не найденъ. Съ другой стороны, гг. Ушеръ и Пристлей въ своей недавней статьѣ пишутъ, что могутъ подтвердить результаты Баха и въ отношеніи образованія алдегида и въ отношеніи перекиси водорода при употребленіи уксуснокислаго урана. Здѣсь очевидное противорѣчіе самихъ фактовъ; должно подождать результатовъ дальнѣйшей экспериментальной работы. Но если бы даже были получены положительные результаты, и муравьиный алдегидъ оказался бы въ концѣ концовъ продуктомъ фотолитического разложенія углекислоты въ присутствіи уксуснокислаго урана, возможно еще возраженіе, заключающееся въ томъ, что въ процессѣ принимаетъ участіе органическая соль и что алдегидъ можетъ образоваться отъ фотохимическаго разложенія уксусной кислоты. Это возраженіе должно было придти на умъ всѣмъ, кто критически разбиралъ эксперименты Баха. Гг. Ушеръ и Пристлей старались противостоять критикѣ съ этой стороны, замѣняя уксуснокислый уранъ сульфатомъ, но, пока что, въ присутствіи этой соли получена только муравьиная кислота <sup>1)</sup>.

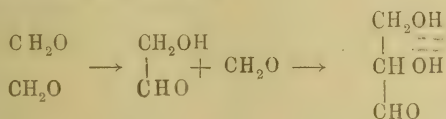
До окончанія этихъ изслѣдованій и до рѣшенія вопроса лабораторнымъ путемъ пока позволительно принять, особенно въ виду недавняго еще фیزیологическаго доказательства, что синтезъ углеводовъ въ растеніяхъ дѣйствительно исходитъ изъ муравьиного алдегида. Вся работа Фишера по синтезу гексозъ можетъ быть рассматриваема, какъ поддержка такого взгляда. Но какъ только мы пытаемся проникнуть въ детали процесса на его послѣдовательныхъ ступеняхъ, мы оказываемся, какъ я уже сказалъ раньше, въ царствѣ гипотезъ. Послѣднее же равносильно допущенію, что живому растенію, какъ химическому агенту, предстоитъ еще внести въ науку химіи нѣкоторые основнѣйшіе принципы. Независимо отъ того факта, что синтетическіе сахара оптически недѣйствительны, мы сразу же сталкиваемся со слѣдующими вопросами: что причиняетъ полимеризацію, то есть превращеніе алдегида въ сахаръ, въ растеніяхъ? Чрезъ какія ступени проходятъ соединенія на пути къ завершенію синтеза? Пытаясь отвѣтить на вопросы этого рода, не должно забывать, что, быть можетъ, мы имѣемъ дѣло на каждой изъ ступеней съ дѣйствіемъ энзимовъ. Въ лабораторіяхъ неизвѣстенъ органическій реактивъ, который бы превращалъ алдегидъ въ сахаръ; это превращеніе до сихъ поръ достигалось только помощью металлическихъ окисей, гидроокисей и солей. Въ этомъ отношеніи слѣдуетъ

<sup>1)</sup> Согласно частному сообщенію г. Ушера, полученному послѣ написанія этой статьи, кромѣ муравьиной кислоты, образуется еще сиропообразное вещество, которое, повидимому, обладаетъ свойствами «метиллентана». Но это вещество не даетъ соединенія въ уксуснокислымъ фенилгидразиномъ.

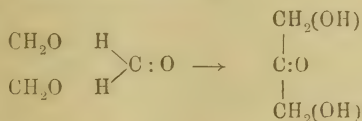


обратить вниманіе на недавніе опыты Эйлера (Berl. Ber. 38, 2551; 39, 36, 39; сравни Ауербахъ, Ber. 38, 2833), предпринявшаго изученіе вліянія на водные растворы алдегида окисей различныхъ металловъ. Согласно Ушеру и Пристлею въ ассимилирующемъ листѣ конденсируетъ алдегидъ живая протоплазма. Ихъ доводы за это, равно какъ и за существованіе энзима, способнаго разлагать перекись водорода, кажутся основательными, но самое заключеніе, если даже въ конечномъ итогѣ оно и вѣрно, только переносить тайну образованія углевода на протоплазму. Образованіе сахара изъ муравьиного алдегида, согласно этому взгляду, есть результатъ «протоплазматическаго синтеза»<sup>1)</sup>. Но если такъ, то живое растеніе выдвигаетъ для разсмотрѣнія химиковъ еще возможность найти органическое соединеніе, способное превращать муравьиный алдегидъ въ сахаръ<sup>2)</sup>. Хорошо извѣстно, что алдегидъ легко конденсируется со всѣми типами органическихъ веществъ, включая и бѣлки (смотри *Chemie der Eiweisskörper v. Johnheim 1904. p. 126*); но ни въ одномъ изъ продуктовъ этихъ конденсацій полученіе какого-нибудь сахара до сихъ поръ не было доказано.

Формалдегидную гипотезу Вейера можно разсматривать, какъ первый успѣшный вкладъ въ растительную физиологію со стороны чистой химіи. Исправленная гипотеза Эрленменера, въ 1877 г. обратившаго вниманіе на образованіе въ качествѣ промежуточнаго соединенія перекиси водорода, можетъ быть разсматриваема, какъ слѣдующій вкладъ со стороны химіи. Относительно промежуточныхъ между муравьинымъ алдегидомъ и углеводомъ соединеній, гдѣ мы имѣемъ для руководства только гипотезы, не бесполезно обратить вниманіе на недавнія наблюденія, открытія и теоретическія предположенія, которыя предложены химиками для подтвержденія или опроверженія растительной физиологіи. Э. Фишеръ въ 1890 г. предположилъ что, быть можетъ, стоитъ въ зеленыхъ частяхъ растений (Berl. Ber. 23: 2138) искать триозу глицерозу. Глицероза, какъ теперь извѣстно, есть смѣсь глицериноваго алдегида и дигидроксиацетона; въ 1897 г. Пилоти (Berl. Ber. 30. 3168) указалъ нѣкоторые вѣроятныя стадіи образованія изъ глицерозы фруктозы: прежде всего — переходъ къ гликолевому и далѣе къ глицериновому алдегидамъ



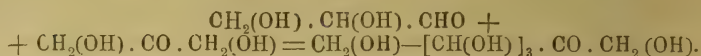
Кромѣ того—къ дигидроксиацетону:



<sup>1)</sup> Единственный органическій сахарифицирующий реактивъ упоминается Девомъ—это сильно основный гидратъ окиси тетраэтиламмонія. Отсюда возникаетъ важный вопросъ: нельзя ли въ случаѣ полученія оптически дѣятельнаго аммонійнаго основанія при его помощи синтезировать оптически дѣятельный сахаръ.

<sup>2)</sup> См. рѣчь въ секціи В. Британской Ассоціаціи. Ipswich. 1895. Report p. 648.

Затѣмъ предполагается, что алдегидъ и кетонъ уплотняются въ фруктозу:



За этотъ взглядъ много химическихъ доводовъ, но никакихъ биологическихъ. Глицериновый алдегидъ биологическаго происхожденія извѣстенъ, какъ продуктъ жизнедѣятельности нѣкоторыхъ видовъ *Bacillus* и *Tyrophrix* въ растворахъ, содержащихъ маннитъ (Péré, Ann. Inst. Past. 10. 417); дигидроксиацетонъ получается въ качествѣ продукта дѣйствія *Bacterium sorbозы* (*B. xylinum*) на глицеринъ или декстрозу (Chemical synthesis of vital products, pp. 242 и 292). Но ни гликолевый, ни глицериновый алдегидъ, ни дигидроксиацетонъ, ни какой либо сахаръ тріоза до сихъ поръ не найдены среди растительныхъ продуктовъ. Отсутствие ихъ можетъ означать, что живой катализаторъ работаетъ слишкомъ скоро для того, чтобы могли быть открыты промежуточные соединенія; — либо можетъ означать, что не существуетъ вовсе промежуточныхъ соединеній и что муравьиный алдегидъ полимеризуется непосредственно въ сахаръ полиозу; или, наконецъ — что наши современные химическіе методы не въ состояніи открыть промежуточные стадіи. Какъ бы то ни было, существуетъ относительно процесса, идущаго въ живомъ растеніи, гипотеза, заключающая въ себѣ рядъ предположеній, заслуживающихъ серьезнаго вниманія со стороны физиологовъ, такъ какъ химически она хорошо обоснована по всей линіи.

Давно извѣстно, что формоза, полученная изъ муравьиного алдегида при уплотненіи его извѣстью, представляетъ смѣсь трехъ или четырехъ сахаровъ, среди которыхъ находится *i*-фруктоза ( $\alpha$ -акроза). Извѣстно также, что глицероза можетъ полимеризоваться при дѣйствіи щелочи съ образованіемъ смѣси, содержащей *i*-фруктозу; Фентономъ, а также Джэксономъ, показано, что гликолевый алдегидъ также легко полимеризуется въ смѣсь  $\alpha$  и  $\beta$ -акрозъ (Journ. Chem. Soc. 1894, 65, 899; 1895, 67, 48, 774; 1896, 69, 546; 1897, 71, 376; 1900, 77, 129). Сверхъ того, нѣкоторыя важныя звенья въ цѣпи химическаго синтеза заполнены въ началѣ текущаго года Эйлерами (Berl. Ber. 1906. 39. 45), примѣнившими болѣе тонкій, чѣмъ щелочи катализаторъ — углекислый кальцій, и успѣвшими получить непосредственно изъ муравьиного алдегида и гликолевый алдегидъ и дигидроксиацетонъ. Ими также показано, что продуктомъ этой полимеризаціи является пентоза, *i*-арабинокетоза. Здѣсь мы имѣемъ со стороны химіи новый вкладъ въ растительную физиологію. Естественная *l*-арабиноза есть алдоза, точно также — синтетическая *d*-арабиноза. Арабинокетоза еще не была найдена среди растительныхъ продуктовъ, но, быть можетъ, ее стоитъ поискать въ виду синтеза Эйлеровъ.

Такимъ образомъ, лабораторный путь отъ муравьиного алдегида къ фруктозѣ вполне ясенъ. Остается только связать муравьиный алдегидъ съ углекислотой какимъ-либо фотохимическимъ методомъ, который бы былъ внѣ подозрѣній — установленіе такого метода рано или поздно можно ждать, — чтобы сказать, что цѣпь звеньевъ химическаго синтеза вполне закончена. Если бы, далѣе, въ фотосинтетическихъ центрахъ зеленыхъ листьевъ можно было открыть гликолевый, глицериновый алдегидъ или

гидроксиацетонъ, мы бы должны были сказать, что лабораторные и жизненные процессы слѣдуютъ по одному и тому же пути: разница сохранилась бы только (и по всеобщему признанію серьезная разница) въ природѣ катализатора или уплотняющаго агента и все остающемся непоколебленнымъ тѣмъ оптической дѣятельности. Но если мы попытаемся слѣдовать отъ фруктозы дальше по пути синтеза, то найдемъ, что живое растеніе свсей синтетической работой скоро оставляетъ далеко позади всѣ наши химическія средства. Мы вынуждены все болѣе и болѣе обращаться къ гипотезамъ и догадкамъ. Въ первую голову мы натываемся на затрудненіе, заключающееся въ томъ, что первый углеводъ, къ которому фотосинтетическій процессъ приводитъ и, согласно Моррису и Брауну только и можетъ привести — есть тростниковый сахаръ.

Въ зеленомъ листѣ кромѣ сахарозы и фруктозы находятся также декстроза и мальтоза. Превращеніе фруктозы въ декстрозу (и другіе сахара), какъ было доказано покойнымъ Лобри де-Вейномъ и фанъ Екенштейномъ *Berl. Ber.* 1895. 28. 3078; *Rec. trav. chim.* 1897. 16, 274, 282), идетъ очень легко въ присутствіи щелочи.

Это наблюденіе даетъ основаніе предположить, что, если первичнымъ продуктомъ синтеза и является фруктоза, то декстроза изъ нея можетъ образоваться путемъ изомеризаціи \*).

Задача, предлагаемая въ этомъ случаѣ химикамъ живымъ растеніемъ, заключается въ отысканіи органическихъ веществъ, которыя играли бы роль щелочей въ процессѣ изомеризаціи Лобри де Вейна. Изъ фруктозы въ декстрозу можетъ произойти путемъ уплотненія и гидратации сахарозы, но этотъ синтезъ до сихъ поръ все не давался въ руки лабораторнымъ работникамъ. Съ другой стороны, мальтоза, которая, по всей вѣроятности, образуется путемъ уплотненія двухъ молекулъ декстрозы, была бы, по всей вѣроятности, синтезирована дѣйствіемъ на декстрозу соляной кислоты такъ же хорошо, какъ и дѣйствіемъ нѣкоторыхъ энзимовъ (Е. Р. Armstrong. *Proc. Roy. Soc. series B.* 76. 592). Далѣе на пути отъ двѣнадцати углеродныхъ атомовъ сахара до такихъ углеводовъ, какъ крахмалъ и целлюлоза — мы уже практически во владѣніяхъ растительной физиологій; химія, по сколько дѣло касается строенія этихъ сложныхъ соединений, здѣсь только еще пробуетъ свои силы и до сихъ поръ ни одного синтеза не осуществила.

При разсмотрѣніи вопросовъ, примыкающихъ къ тому основному химическому процессу, который вообще обозначается терминомъ «ассимиляція», абсолютно необходимо, чтобы химики основательнѣе бы считались съ біологическими сторонами проблемы. Главная часть процесса есть, конечно, образованіе матеріала для питанія живой протоплазмы. До сихъ поръ еще не доказано, чтобы углекислота или муравьиный алдегидъ ассимилировались, какъ таковые; наоборотъ: можно навѣрное утверждать, что ассимиляція въ физиологическомъ смыслѣ возможна только тогда, если есть на лицо

\*) Изъ другихъ сахаровъ, какіе могутъ произойти въ результатѣ этого процесса, растительнымъ продуктомъ является манноза (*Chemical Synthesis Vital Products* 1, 248); но недоказано ея постоянное присутствіе среди сахаровъ листа. Еще одинъ сахаръ, происходящій при изомеризаціи фруктозы — глюкоза — до сихъ поръ не найденъ среди естественныхъ продуктовъ.

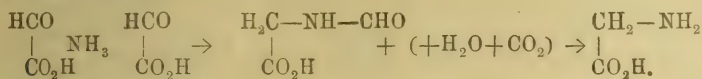


въ формѣ, удобной для протоплазмы соединенія, относящіяся къ болѣе высокимъ ступенямъ химической эволюціи. На этомъ основаніи согласно взглядамъ Рейнольдса Грина (*Vegetable physiology. 1900. Chaps. X a. XI*), мы рѣшительно отвергаемъ терминъ «ассимиляція» для начальныхъ ступеней процесса. Съ другой стороны, какъ я уже указалъ, терминъ фотосинтезъ также непримѣнимъ, если мы только не согласимся разсматривать, какъ синтезъ муравьиного альдегида, фотолізъ углекислоты. Вообще, я думалъ бы, что было бы вѣрнѣе не закрѣплять нашей номенклатуры до тѣхъ поръ, пока не окрѣпнеть химическая сторона теоріи процесса. Все, что можно сказать теперь, это—что растенія могутъ разлагать на свѣту углекислоту и что за этимъ процессомъ слѣдуетъ рядъ синтезовъ, которые не имѣютъ ничего общаго съ прямымъ дѣйствіемъ свѣта.

Далѣе мы естественно переходимъ къ ближайшимъ ступенямъ физиологическаго процесса. Очевидно, что протоплазма не можетъ питаться одними углеводами—должны идти также въ дѣло азотистыя вещества; и въ дѣйствительности, въ растительной физиологіи общепринято, что непосредственно ассимилируемая пища имѣетъ протеидный характеръ. Такимъ образомъ, живое растеніе предъявляетъ химіи для рѣшенія еще рядъ задачъ, заключающихся въ образованіи изъ углеводовъ и какихъ-либо азотистыхъ соединений протеидовъ. Здѣсь, конечно, мы совершенно выходимъ за предѣлы находящихся въ настоящее время въ нашемъ распоряженіи лабораторныхъ методовъ. По большей части и несомнѣнно правильно за простѣйшія соединенія, вводящія азотъ въ протеидный комплексъ (смотри напр. J. R. Green. *op. cit.* pp. 180—181) принимаются аминокислоты. Но до сихъ поръ не выполнено ни одного синтеза какой-либо аминокислоты изъ углеводовъ, если не считать пути черезъ пиагидрины и послѣдующій гидролизъ,—методъ, которому едва ли слѣдуетъ естественный синтезъ этихъ кислотъ. Въ физиологіи хорошо установлено, что въ нормальныхъ условіяхъ большинство растеній получаютъ свой азотъ въ формѣ неорганическихъ соединеній; опытами выращиванія растеній доказано, что они могутъ развиваться, если имъ доставлять уже готовые углеводы и аминокислоты (Lefèvre, C. R. 1905. 141, 211). За отсутствіемъ какой-либо очевидной біохимической генетической связи между углеводами и аминокислотами, позволительно поставить вопросъ, не могутъ ли имѣть послѣдніе—съ точки зрѣнія растительной физиологіи, соединенія столь же важныя, какъ и углеводы — какого-либо иного происхожденія.

Единственный примѣръ непосредственной связи между углеводами и нѣкоторыми азотистыми соединеніями растительнаго происхожденія, данный недавними химическими изслѣдованіями, представляетъ интересная работа Виндауса и Кнооца (Berl. Ber. 38. 1166), согласно которой декстроза при обработкѣ воднымъ амміакомъ въ присутствіи гидрата окиси цинка при обыкновенной температурѣ разрушается съ образованіемъ метилиминазола, проходя, вѣроятно, въ качествѣ промежуточныхъ стадій, чрезъ глицериновый альдегидъ, метилглюкоаль, муравьиный альдегидъ и чрезъ конденсацію двухъ послѣднихъ съ амміакомъ для образованія иминазольнаго кольца. Оно, какъ извѣстно, входитъ въ составъ нѣкоторыхъ естественныхъ алкалоидовъ, такъ что происхожденіе ихъ изъ углеводовъ имѣетъ за собой химическую вѣ-

ность. Но всѣ известныя синтетическіе методы полученія аминокислотъ единственнымъ исключеніемъ чрезвычайно далеки отъ какого-либо біохимическаго процесса. Представляющій исключеніе методъ есть уплотненіе насыщенныхъ кислотъ съ амміакомъ, впервые выдвинутое Энгелемъ (С. R. 04, 1805; 106, 1677) и успѣшно приѣненное Фишеромъ для синтеза аминокислотъ (Berl. Ber. 37. 2357, *ibid.* 38, 3667). Съ біохимической точки зрѣнія этотъ методъ выигралъ въ своемъ значеніи благодаря недавнему наблюденію, что при соотвѣтствующихъ условіяхъ кето- и алдегидокислоты могутъ сочетаться съ амміакомъ. Такимъ образомъ были получены пировиноградной и глюконозой кислоты ацетилаланинъ и формилглицинъ, а изъ нихъ затѣмъ гидролизомъ соотвѣтственныя аминокислоты (Erlenmeyer junior und Kunlin, Berl. Ber., 35, 2438; также де Іонгъ согласно мнѣнію этихъ авторовъ)



Присутствіе въ растеніяхъ ненасыщенныхъ кислотъ до сихъ поръ подтверждено недостаточно, хотя въ виду окисляемости винной кислоты въ дигидроксималеновую стоило бы, по указанію Фентона въ 1897 г. (Journ. Chem. Soc. 71. 383), специально поискать эту кислоту.

Очевидное препятствіе въ развитіи этой гипотезы образованія аминокислотъ въ растеніяхъ составляетъ предполагаемое ею присутствіе либо въ свободномъ состояніи, либо въ какомъ нибудь соединеніи, амміака. Вообще, установлено, что высшія растенія не могутъ использовать для образованія протеидовъ аммоніевыя соли, какъ таковыя. Физиологическіе доводы въ этомъ пунктѣ, впрочемъ, какъ видно изъ классическихъ оригинальныхъ работъ, нѣсколько противорѣчивы <sup>1)</sup>.

Если предполагать, что аминокислоты представляютъ низшія ступени синтеза протеидовъ—допущеніе съ химической стороны вполне оправданное недавней работой Фишера объ полипептидахъ, то при настоящемъ состояніи науки нельзя съ какой-либо долей вѣроятія усмотрѣть никакого источника происхожденія аминокислотъ. А это предполагаетъ другое допущеніе, что въ центрахъ синтеза аминокислотъ можетъ происходить восстановление пирватовъ—допущеніе не вовсе безосновательное и принимаемое многими фотохимиками, какъ аксіома. Быть можетъ, вѣрнѣе считать это предположеніе гипотетическимъ и еще нуждающимся со стороны живого растенія въ дальнѣйшемъ подтвержденіи; но, если пользоваться гипотезой съ научномъ духѣ—какъ побудителемъ къ дальнѣйшему изслѣдованію—то признають нѣкоторыя чрезвычайно важныя соображенія относительно этого процесса фотосинтеза. Умозрительныя объясненія образованія аминокислотъ въ растеніяхъ мы найдемъ въ литературѣ растительной химіи, но при внимательномъ анализѣ они оказываются мало правдоподобными. Кому нужны детали—изъ можно найти въ статьяхъ Лѣва (Chem. Centr.

<sup>1)</sup> Смотри въ особенности «Biochemie der Pflanzen». Czaps, 1905 г. XXIX и XL. Изъ сорбиновой кислоты, содержащейся въ сокѣ ягодъ рябины, Фишеръ и Шлоттербекъ получили этимъ способомъ новую диаминогексеновую кислоту.

1897. i, 931), предполагающего; что аспарагиновая кислота происходит из муравьиного альдегида и аммиака; Ваха, считающего, что аспарaginъ образуется из муравьиного альдегида и гидроксилamina через формальдоксимъ и формамидъ (Chem. Centr. 1898. ii 366); Эбера (Hébert), допускающего образование азотистыхъ соединений чрезъ уплотненіе муравьиного альдегида съ синильной кислотой (Ann. Agronom. 1898, 24, 416). За эти взгляды въ настоящее время нѣтъ никакихъ экспериментальныхъ доводовъ ни со стороны физиологовъ, ни со стороны химиковъ.

Наблюденіе Эрленмейера и Кунлина обращаетъ все-таки вниманіе на возможность образованія нѣкоторыхъ кислотъ въ качествѣ первичныхъ продуктовъ фотосинтеза. Альдегидокислоты природы глюксилевой кислоты особенно удовлетворили бы условіямъ синтеза аминокислоты. Очень старо предположеніе, что первичными продуктами фотосинтеза являются щавелевая и рурія растительныя кислоты: оно опубликовано въ оригинальной статьѣ Либиха въ 1843 г. (Lieb. Ann. 46. 66). Съ момента возникновенія эта мысль была предметомъ долгихъ споровъ и теперь на основаніи физиологическихъ данныхъ практически оставлена: преобладаетъ взглядъ, что растительныя кислоты являются скорѣ конечными, чѣмъ начальными ступенями синтеза. Возможность перехода отъ кислотъ къ аминокислотамъ и обнаруженное въ 1886 г. согласно Бруннеру и Шуару (Berl. Ber. 19. 595) широкое распространеніе глюксилевой кислоты въ листьяхъ и зеленыхъ частяхъ растений воскресили старую гипотезу Либиха въ нѣсколько видоизмѣненной формѣ. Вниманіе, такимъ образомъ, было направлено на рѣшеніе вопроса, является ли въ конечномъ итогѣ синтезъ углевода единственнымъ результатомъ фотолиза углекислоты въ живомъ растеніи.

Въ весьма широкихъ кругахъ принимаютъ формальдегидную и углеводную гипотезу за единственную, съ которой стоитъ считаться—и на совершенно ясныхъ основаніяхъ. Во-первыхъ фактъ, что углеводы (муравьиный альдегидъ, сахаръ, крахмалъ) являются первыми продуктами, распознаваемыми микроскопомъ и химической методикой. Затѣмъ, со времени формулированія формальдегидной гипотезы Бэйеромъ вниманіе сосредоточивалось почти исключительно на углеводахъ. Наконецъ, углеводная гипотеза находится въ соотвѣтствіи съ фактомъ, что объемъ выделяемаго кислорода равенъ объему поглощаемой углекислоты. Несмотря на эти доводы, въ виду настоятельной необходимости объяснить все-же образованіе аминокислотъ, и за отсутствіемъ какихъ-либо, кромѣ ціангидриноваго, химическихъ методовъ, которые связывали бы генетически углеводы съ этими кислотами, позволительно еще разъ обратиться къ опубликованнымъ двадцать лѣтъ тому назадъ результатамъ Бруннера и Шуара. Въ виду чрезвычайной важности ихъ заключеній должно признать примѣчательнымъ, что не было сдѣлано никакихъ серьезныхъ шаговъ для подтвержденія или опроверженія ихъ. Статья, конечно, доступна всякому, но этотъ мой обзоръ будетъ только болѣе полнымъ, если я резюмирую главныя заключенія. Вышеупомянутые авторы считаютъ доказаннымъ ими широкое распространеніе глюксилевой кислоты, а также другихъ, хорошо извѣстныхъ, растительныхъ кислотъ въ листьяхъ, плодахъ и проч. частяхъ различныхъ растений. Они заявляютъ также, что открыли среди растительныхъ продуктовъ іодъ поглощающій глюкозидъ, разлагаемый на сахаръ (? декстрозу) и янтарную кислоту, который они называютъ



глюкоантарной кислотой. На основаніи данныхъ, въ подробностяхъ приведенныхъ въ оригинальной статьѣ, они приходятъ къ заключенію, что глюкоксилевыя и другія кислоты, глюкозиды, даже крахмалъ всѣ являются первичными продуктами ассимиляціи а не результатами вторичныхъ процессовъ. Я предлагаю говорить объ этомъ взглядѣ, какъ о гипотезѣ множественнаго фотосинтеза, въ отличіе отъ формальдегидной гипотезы, цѣликомъ исходящей изъ одного только соединенія — муравьиного альдегида.

До разсмотрѣнія доводовъ за и противъ гипотезы множественнаго фотосинтеза должно прежде всего упомянуть, что дѣйствительность распространенія глюкоксилевой кислоты въ растеніяхъ была подвергнута сомнѣнію въ 1891 г. Ордовно (Bull. Soc. chim. [3] 6. 261). Его критика была встрѣчена возраженіями Бруннера и Шуара (ibid. [3] 13. 126); на основаніи, кромѣ того, недавнихъ независимыхъ отъ нихъ доказательствъ, мнѣ кажется, должно теперь принять, что и глюкоксилевая и гликолевая кислоты занимаютъ мѣсто среди растительныхъ кислотъ по праву. Но въ виду большой важности дѣлаемыхъ заключеній, очевидно, доводы въ пользу широкаго распространенія глюкоксилевой кислоты въ зеленыхъ частяхъ растеній нуждаются въ подкрѣпленіи. Наличность кислоты Бруннеръ и Шуаръ устанавливали, главнымъ образомъ, на основаніи качественныхъ пробъ и анализа кальціевой соли, въ которой опредѣлялся одинъ металлъ. Практическій результатъ такой недостаточности доводовъ былъ тотъ, что значеніе, какое хотѣли придать глюкоксилевой кислотѣ, какъ первичному продукту фотосинтеза, въ текущей литературѣ за ней признано не было. Только въ послѣднее время и только въ связи съ открытіемъ генетической связи этой кислоты съ аминокислотами, она выдвинута снова. Изъ гипотезы, исходящей изъ глюкоксилевой кислоты, во всякомъ случаѣ, одинъ выводъ можетъ быть сдѣланъ и подвергнутъ экспериментальной провѣркѣ и нѣсколько удивительно, что эта провѣрка не сдѣлана до сихъ поръ.

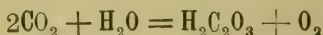
Естественно ожидать согласно этому взгляду, что въ питательной средѣ, содержащей углеводы, глюкоксилевую кислоту, нитратъ и другія необходимыя минеральныя составныя части, растенія должны найти всѣ матеріалы, необходимыя для нормальнаго развитія. Такіе эксперименты необходимо было бы ставить сравнительно, опуская въ нѣкоторыхъ культурахъ глюкоксилевую кислоту.

Возвращаясь теперь къ чисто химической сторонѣ гипотезы. Выше названные авторы принимаютъ, что углекислота при непрерывномъ фотолизическомъ возстановленіи образуетъ извѣстные радикалы или группы, которыя при дальнѣйшемъ возстановленіи, сопровождаемомъ уплотненіемъ и полимеризаціей, ведутъ къ образованію кислотъ, альдегидовъ, углеводовъ и т. д. Возстановителемъ является водородъ воды; а ея кислородъ можетъ до удаленія изъ системы проходить стадію перекиси водорода. При этомъ образовались бы такія группы, какъ  $\text{CON}$ ,  $\text{CN}_2\text{ON}$ ,  $\text{CO}_2\text{N}$ ,  $\text{CHON}$  и т. д., а изъ нихъ могли бы быть построены кислоты, альдегиды, углеводы и т. д. Такъ, соединеніемъ  $\text{CON}$  и  $\text{CO}_2\text{N}$  образовалась бы глюкоксилевая кислота,  $\text{CON}$  и  $\text{CH}_2\text{ON}$  — гликолевый альдегидъ,  $\text{COON}$  и  $\text{COON}$  — щавелевая кислота и т. д. Априорныя основы этой гипотезы непрерывнаго возстановленія углекислоты, причемъ это вещество является источникомъ всѣхъ простѣйшихъ группъ растительныхъ веществъ, всегда представлялись мнѣ очень остроумными. Къ

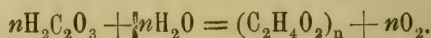
несчастью имъ не хватаетъ поддержки со стороны химіи. Ни глюкислевая, ни какая другая, кромѣ муравьиной, кислота до сихъ поръ не получены прямымъ возстановленіемъ углекислоты. Не имѣютъ какого бы то ни было сходства съ естественными процессами и нынѣ извѣстные синтетическіе методы получения щавелевой кислоты, угольной или муравьиной кислотъ. Далѣе, если бы даже и разсматривать щавелевую кислоту, какъ первый продуктъ фотосинтеза, возстановленіе ея до глюкислевой кислоты до сихъ поръ не осуществлено. По скольку я въ силахъ утверждать, всѣ употребляющіеся возстановители доводятъ возстановленіе до гликолевой кислоты. (Schuze, Jahresber. 1862, 284, Church, Journ. Chem. Soc. 16, 301, Crommydis, Bull. Soc. chim. [2] 27, 3, Balbiano Alessi, Gazette 12, 190, De Forcrand, Bull. Soc. chim. [2]. 39, 310, Avery and Dales, Berl. Ber., 32. 2236).

Въ своихъ первоначальныхъ требованіяхъ гипотеза множественнаго фотосинтеза въ настоящее время, такимъ образомъ, не въ лучшемъ, если даже не въ худшемъ положеніи, чѣмъ гипотеза формальдегидная. Что глюкислевая и другія кислоты образуются въ фотосинтетическихъ центрахъ еще только предстоитъ доказывать. Еще остается недоказаннымъ, что глюкислевая кислота можетъ образоваться при возстановленіи—фотохимически или иначе—изъ углекислоты; предполагается, конечно, что мы не считаемъ біохимическій процессъ невоспроизводимымъ. Но, какъ только мы отойдемъ отъ начальныхъ ступеней, гипотеза Бруннера и Шуара имѣетъ извѣстныя преимущества, которыя должны быть упомянуты. Она одинаково хорошо объясняетъ образованіе кислотъ и углеводов\*).

Болѣе того, какъ можно видѣть изъ оригинальной статьи и какъ хорошо всѣмъ извѣстно, генетическая связь между различными кислотами растений реальна, т. е. можетъ быть осуществлена химическими методами. Къ преимуществамъ гипотезы можно присоединить установленную теперь генетическую связь между алдегидо-, кето- и аминокислотами. Противъ гипотезы говорить отношеніе между количествомъ поглощаемой углекислоты и выделяемаго кислорода. Образованію напр. глюкислевой кислоты отвѣчаетъ только половина объема кислорода:



Но, если возстановленіе дойдетъ до слѣдующей стадіи (углеводъ), выдѣлится и остальной кислородъ, такъ что и это возраженіе падаетъ:



Какова бы ни была конечная судьба гипотезы глюкислевой кислоты, на широко поставленный работой Бруннера и Шуара вопросъ, не слишкомъ ли исключительно вниманіе изслѣдователей сосредоточено на углеводахъ, какъ на первичныхъ продуктахъ фотосинтеза, на этотъ вопросъ, смѣю думать, должно отвѣтить утвердительно. Вотъ почему я счелъ умѣстнымъ еще разъ выдвинуть гипотезу множественнаго фотосинтеза.

\*) Остроумныя соображенія о происхожденіи кислотъ изъ углеводовъ выдвинулъ Э. Фишеръ (смотри Е. О. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, II, 1766). Интересно, что обратный процессъ—образованіе углеводовъ изъ кислотъ—его возможность—обсуждался Байеромъ въ 1870 г. (Berl. Ber. 3, 68).



Тѣмъ, кому знакома литература предмета, хорошо извѣстно, что, кромѣ видовзмѣненій формалдегидной гипотезы, связанныхъ съ именами Баха (гипотеза надугольной кислоты, С. R. 116, 1145, 1389, 119, 1218) и Крато (циклическая фенольная гипотеза Ber. der deutschennot. Ges. 1892, p. 250) не было недостатка въ защитникахъ первичности въ фотосинтезѣ многихъ еще болѣе сложныхъ по составу продуктовъ, такихъ, какъ напр. жиры (Maze, Evolution du Carbone p. 43; смотри также E. O. v. Lippmann Chemie der Zuckerarten 1, 1765).

Эти гипотезы, правда, имѣютъ мало химическихъ или фізіологическихъ доводовъ въ свою пользу. Тѣмъ не менѣе, въ виду хорошо извѣстнаго факта, что немногія органическія реакціи протекаютъ чисто, т. е. даютъ въ результатъ только одинъ продуктъ безъ побочныхъ, можетъ быть подвергнуто сильному сомнѣнію вѣроятіе, чтобы біохимическій процессъ былъ еще проще, чѣмъ большинство лабораторныхъ реакцій. Отстаивая притязанія множественнаго фотосинтеза на новое обсужденіе, я не предполагаю, чтобы даже самыя крайніе защитники этого взгляда желали бы замѣстять чѣмъ нибудь углеводы, какъ преобладающіе первичные продукты. Вопросъ въ томъ, не существуетъ ли предѣла для второстепенныхъ, но не менѣе необходимыхъ веществъ, какъ напр. нѣкоторыя кислоты? Наблюдавшіяся отступленія въ  $\frac{CO_2}{O}$  отношеніи даютъ, конечно, нѣкоторую поддержку взгляду, по которому побочные продукты могутъ образоваться. Вопросъ могъ бы быть рѣшенъ, если бы были найдены какіе-нибудь методы для опредѣленія общаго количества углеводовъ, синтезируемыхъ «ассимилирующимъ листомъ» въ результатъ разложенія извѣстнаго количества  $CO_2$ . Г. Браунъ сообщилъ мнѣ—и просмотръ литературы подтвердилъ его сообщеніе, что данныхъ, имѣющихъ какое-либо значеніе въ настоящее время недостаточно для рѣшенія вопроса.

Картина настоящаго положенія вопроса объ „ассимиляціи“, которую я отъажилъ, боюсь очень неудачно, развернуть предъ вами, во всякомъ случаѣ, послужить къ укрѣпленію положенія, что живой организмъ, какъ химическій агентъ, раскрылъ до сихъ поръ еще очень незначительную долю своихъ тайнъ, даже въ отношеніи своихъ простѣйшихъ съ перваго взгляда химическихъ функцій. Общій очеркъ состоянія знаній, къ которому мы пришли въ отношеніи несомнѣнно самыхъ основныхъ изъ біохимическихъ процессовъ, протекающихъ въ мірѣ живого, долженъ, какъ мнѣ кажется, оставить въ умахъ химиковъ впечатлѣніе, что факты, до сихъ поръ вырванные у природы, только фрагменты всей истины и что наши наблюденія даютъ, дѣйствительно, скорѣе представленіе о совершенствѣ нѣкоторыхъ химическихъ или микрохимическихъ методовъ открытія и опредѣленія отдѣльныхъ соединений или группъ ихъ, чѣмъ полную картину протекающихъ въ зеленомъ листѣ химическихъ процессовъ.

Д.





## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ

### Важнѣйшіе вопросы химіи коллоидовъ.

П. Д. Захаріаса (Аѳины) и В. Курилова (Екатеринославъ).

§ 1. До настоящаго времени имѣется весьма много невыясненныхъ фактовъ въ той области нашего знанія, которая носитъ названіе химіи коллоидовъ; мало того, даже по вопросу о терминологіи и основныѣхъ понятіяхъ далеко еще не установилось полнаго согласенія. На международномъ конгрессѣ въ Римѣ, въ апрѣлѣ—маѣ (н. ст.) вышедшаго года заслушаны были доклады авторовъ настоящей статьи (Захаріасъ — химія лаковъ и В. Куриловъ — переходъ отъ кристаллическихъ къ коллоидальнымъ тѣламъ) вызвавшіе оживленный обмѣнъ мнѣній. Кромѣ этого намѣчено было и общее обсужденіе вопроса о коллоидахъ, но такое обсужденіе не состоялось, такъ какъ лица, поставившіе общій вопросъ, на конгрессѣ не присутствовали и не представили письменно тѣхъ постановочныхъ пунктовъ, кои могли бы послужить отправными при обсужденіи общаго вопроса. Такимъ образомъ въ указанной постановкѣ лишь сказалось еще разъ желаніе выясненія современнаго положенія химіи коллоидальныхъ веществъ, оставшееся, впрочемъ, пока чисто платоническимъ.

Въ виду этого авторы настоящей статьи, основываясь какъ на собственныѣхъ изслѣдованіяхъ, такъ равно и принимая во вниманіе и матеріалъ, бытій работами другихъ авторовъ, тогда же, въ Римѣ, по закрытіи конгресса, приступили къ детальному обсужденію и выясненію тѣхъ пунктовъ общаго вопроса, кои представляются наиболѣе обоснованными съ фактической стороны. Послѣ продолжительнаго обмѣна мнѣній найдено было возможнымъ прецизировать важнѣйшіе факты химіи коллоидовъ и опубликовать ихъ съ тѣмъ, чтобы вызвать дальнѣйшій обмѣнъ мнѣній по этому вопросу и содѣйствовать развитію интереса къ этой важной отрасли химическаго знанія.

Приводимые ниже опредѣленные пункты опираются большею частью на опытныхъ изслѣдованій авторовъ съ одной стороны по вопросамъ

объ абсорпціи (Захаріасъ) <sup>1)</sup> а съ другой по вопросамъ о продуктахъ присоединенія (Куриловъ) <sup>2)</sup>.

Всего было выдвинуто на первый планъ двѣнадцать пунктовъ, которые должны были представлять существеннѣйшія свойства коллоидовъ. При чемъ нужно замѣтить, что таковыя свойства не слѣдуетъ разсматривать какъ необходимо примѣняемыя ко всемъ случаямъ. Существуютъ такіе роды коллоидальныхъ веществъ, которые обнаруживаютъ имъ только присущія свойства, не согласующіяся, вообще, со свойствами другихъ группъ. Вотъ почему было бы поспѣшно нынѣ же приступать къ подраздѣленію коллоидовъ на группы, пока строго не установлены основныя свойства коллоидовъ вообще, разсматривать напр., отдѣльно металлическія гидрозолы, гидрозолы—окислы, органическія кислоты и т. п., приступать къ классификаціи подобно тому, какъ это дѣлаетъ Мюллеръ <sup>3)</sup> или Дюкло <sup>4)</sup>. Казалось болѣе удобнымъ для настоящаго момента разсматривать всю область какъ таковую, произвести учетъ рѣшающихъ моментовъ, особенно свойственныхъ той или иной группѣ, которые вообще могутъ служить къ выясненію основныхъ свойствъ коллоидовъ.

§ 2. Наиболѣе важными моментами коллоидальной химіи являются слѣдующіе двѣнадцать:

1. Растворъ коллоида (золь) слѣдуетъ разсматривать какъ псевдорастворъ.

Псевдорастворъ можетъ представлять истинный растворъ лишь въ томъ случаѣ, если бы подъ понятіемъ раствора разумѣть прозрачное механически-однородное распыленіе или измелъченіе раствореннаго вещества <sup>5)</sup> оптическіе псевдорастворы представляются (опытъ Тиндала) неоднородными понятіе о состояніи насыщеннаго раствора здѣсь совершенно утрачивается.

2. Наблюдаемое выдѣленіе изъ раствора твердаго тѣла слѣдуетъ понимать какъ полное или частичное свертываніе.

<sup>1)</sup> Zacharias. Sur la théorie de la teinture (IV Internat. Kongress f. angew. Chemie, Paris 1900); *Αἱ Θεωρίαι τῆς Βαζύνης* (die Theorien des Färbvorganges), Athen 1900. Ueber den Zustand und Eigenschaften der Kolloide, Zeit. phys. Chemie 39, 468. Gerben mit Farbstoffen, V Internat. Kongress, Berlin 1903. Zur Chemie der Textilfasern, Zeit. für Farben und Textilchemie 1903, H. 12. Adsorption und Absorption. Chem. Zeit. 1905, № 39.

<sup>2)</sup> Куриловъ, Ueber den Uebergang von krystallinischen zu kolloidalen Körpern. Zeit. f. Elektrochemie 12, 209. Populäre Einleitung in den Studium d. Naturwissenschaften, die belebte Natur (Verlag Knapp 1906).

Sur la théorie des ammoniakates. Ann. chim. phys. [8], 8 578 (1906).

Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой въ химіи. Екатеринбургъ 1905.

<sup>3)</sup> Müller. Zeit. anorg. Chemie 36, 340; Bibliographie der Kolloide, A. Müller, Zeit. anorg. Chemie 39, 121.

<sup>4)</sup> I. Duclaux C. R. 138, 144 ср. M. Duclaux, Bull. Soc. chim. [3], 33—34; № 2, 1 (1905).

<sup>5)</sup> Въ этомъ смыслѣ могутъ быть интерпретированы результаты Д. П. Коновалова по вопросу объ опалесценціи коллоидальныхъ растворовъ (Ж. Р. Х. О. 1902, 738).



Свертываніе золя происходитъ при опредѣленномъ значеніи величины для внутренняго тренія <sup>1)</sup>. Свертываніе можетъ быть ускорено различными обстоятельствами: измѣненіемъ температуры, введеніемъ постороннихъ веществъ, даже воздѣйствіями чисто механическаго характера (до простого встряхиванія и взбалтыванія); концентрація раствора не играетъ при этомъ предѣленной роли. Полное свертываніе имѣетъ мѣсто для системъ, построенныхъ изъ молекулъ высокой сложности (желатина, гумми, силикаты, иміабаты и т. п.).

3. Частичное свертываніе есть распаденіе повидимому однороднаго раствора на двѣ видимыя образы неоднородныя фазы.

Частичное свертываніе наступаетъ какъ при прибавленіи къ псевдо-раствору электролита, такъ равно и при прибавленіи коллоидовъ и другихъ веществъ (алкоголь и т. п.). Частичное свертываніе, вообще говоря, вызвано тѣми же причинами, какъ и свертываніе полное; оно имѣетъ мѣсто также и при системахъ, которыя построены изъ простыхъ молекулъ золи металловъ и т. п.). Подобное явленіе имѣетъ причиною не измѣненіе натуры растворителя, но перемѣну состоянія псевдораствореннаго вещества.

4. Упругость пара коллоидальнаго раствора равна или почти равна упругости пара растворителя.

Отсюда слѣдуетъ, что повышеніе темп. кипѣнія и пониженія темп. замерзанія очень малы или даже почти равны нулю. Тѣмъ не менѣе коллоидальный растворъ обнаруживаетъ родъ псевдоосмотическаго давленія, которое дѣйствуетъ какъ движущая сила при свободной диффузии коллоидальнораствореннаго вещества.

5. Электропроводность коллоидальнаго раствора весьма мала даже при условіи растворенія большихъ количествъ веществъ.

Подобную проводимость слѣдуетъ разсматривать, какъ родъ псевдоэлектропроводности конвективнаго характера, т. е. что движущіяся частички здѣсь не представляются іонами въ обычномъ смыслѣ слова, но суть цѣлыя молекулы или молекулярные агрегаты.

6. Химическія реакціи въ обычномъ ихъ понятіи не имѣютъ мѣста между тѣлами въ коллоидальномъ состояніи.

Здѣсь прежде всего не имѣется основной величины реакціи—молекулы. При реакціяхъ между коллоидами теряется приложеніе закона простыхъ стехиометрическихъ отношеній; обычныя химическія формулы соединеній и химическія уравненія теряютъ свое значеніе. Обычныя реакціи наступаютъ лишь тогда, если система, построенная изъ коллоидовъ, потерпитъ распадѣніе въ сторону образованія кристаллоидовъ.

7. Законъ распредѣленія въ смыслѣ Бертелло-Нернста не находитъ себѣ примѣненія.

Изъ уравненія распредѣленія не могутъ быть выведены заключенія о величинахъ молекулъ реагирующихъ веществъ даже и въ томъ случаѣ,

<sup>1)</sup> Ср. С. Я. Левитесь, Ж. Р. Х. О. 1904, 401.

когда распредѣляющееся между коллоидами вещество принадлежитъ къ кристаллоидамъ.

8. Неприложимы къ равновѣсіямъ въ коллоидальномъ состояніи ни законъ дѣйствія массы въ егоньнѣшной формулировкѣ, ни правило фазъ по Гиббсу-Розебому.

Законъ дѣйствія массъ развился на почвѣ молекулярно-теоретическихъ и кинетическихъ соображеній. Дѣйствующей массой является число реагирующихъ родовъ молекулъ или иначе наличность тѣлъ съ опредѣленной величиной реакціи; далѣе—условіе приложимости есть наличность реакціи по опредѣленному химическому уравненію—и все это не имѣетъ мѣста въ случаѣ коллоидальныхъ веществъ.

Правило фазъ свободно отъ молекулярно-теоретическихъ представлений и потому, повидимому, допускаетъ болѣе широкую приложимость. Все же и приложеніе правила фазъ ограничивается системами, состояніе которыхъ опредѣляется температурой, давленіемъ и концентраціей составляющихъ систему фазъ. При коллоидальномъ состояніи выступаютъ на сцену новые факторы: поверхностная энергія (Оствальдъ), капиллярноэлектрическія явленія (Бредигъ), временное измѣненіе свойствъ (фанъ-Веммеленъ, Куриловъ). Разъ только въ данной системѣ гель выдѣлился, онъ оказываетъ замѣтное дѣйствіе на равновѣсіе системы благодаря вліянію силъ, происшедшихъ при измѣненіи объема во время свертыванія (Захаріасъ).

9. Абсорбція коллоидомъ раствореннаго тѣла выражается уравненіемъ  $-\frac{C_1}{C} \alpha$ , = гдѣ  $C$  — концентрація вещества въ растворѣ,  $C_1$  — концентрація его въ поглощающей средѣ,  $r$  и  $\alpha$  — постоянныя величины.

Уравненіе задано при предположеніи, что тѣла, принимающія участіе въ превращеніи, не мѣняютъ своей природы. Если при абсорпціи абсорбирующее тѣло измѣняетъ свой объемъ благодаря разбуханію (Quellung), то тогда коэффиц. распредѣленія  $\alpha$  не есть величина постоянная, но представляетъ, согласно фанъ-Веммелену <sup>1)</sup>, нѣкоторую функцію конечной концентраціи  $\frac{C}{C_1} = F(k)$ ; въ послѣднемъ уравненіи величина  $k$  вообще сильно убываетъ съ увеличеніемъ концентраціи (Захаріасъ). Что касается перваго уравненія, то здѣсь величина  $r$  мѣняется съ измѣненіемъ объема абсорбирующаго тѣла. Если теперь ходъ абсорпціи представить графически, нанося  $C$  какъ ординаты и  $C_1$  — какъ абсциссы, то чѣмъ больше будетъ разбуханіе, тѣмъ болѣе будетъ приближаться кривая равновѣсія къ горизонтальной линіи, которая представляетъ то состояніе коллоида, когда концентрація достигла своего предѣльнаго значенія и когда измѣненіе объема идетъ параллельно съ количествомъ поглощаемаго вещества.

10. Коллоидальныя растворенныя вещества могутъ быть вполне удалены изъ раствора.

Послѣ того, какъ коллоидъ вполне свернулся, нельзя обнаружить слѣдовъ его въ растворѣ. Если поглощенное тѣло коллоидально, то выше приведенное

<sup>1)</sup> Van Bemmelen, Zeit. anorg. Chemie 33, 321.

равненіе абсорпціи теряет свою примѣнимость. Полное выдѣленіе коллоидальныхъ веществъ напоминаетъ химическія осажденія, но при этомъ нельзя не отмѣтить того факта, что растворимость коллоидовъ (употребляя тотъ терминъ въ обычномъ его значеніи) по сравненіи даже съ труднорастворимыми кристаллоидами представляется величиною крайне малой.

11. Измѣненіе свойствъ вещества во времени является характернымъ признакомъ коллоидальнаго состоянія.

Возрастъ свертывающагося вещества оказываетъ чувствительное вліяніе на его свойства.

12. Непрерывность свойствъ есть также основной признакъ коллоидальныхъ тѣлъ.

Составъ и состояніе вещества вообще суть функціи внѣшнихъ условій (температура, концентрація, составъ окружающей среды и т. д.) и измѣняются непрерывно съ такими условіями. Коллоидальное состояніе не можетъ быть представлено опредѣленной химической формулой, оно опредѣляется уравненіемъ абсорпціоннаго равновѣсія или соотвѣтствующей кривой. Образовавшіяся соединенія суть соединенія абсорпціонныя (фанъ-Беммеленъ), которымъ присуща болѣе или менѣе рѣзко выраженная неоднородность и которыя могутъ разсматриваться какъ вещества молекулярныя (по Курилову—они близки къ продуктамъ присоединенія второго класса).

Пункты 11 и 12 опредѣляютъ коллоидальное состояніе, какъ состояніе динамическое; тѣла претерпѣваютъ въ зависимости отъ времени непрерывное измѣненіе, пока не будетъ достигнуто устойчиваго равновѣсія кристаллическихъ тѣлъ. Свойства кристаллическаго состоянія суть пограничныя области, дѣйствительно или асимметрически достигаемыя. Разъ только устойчивое равновѣсіе достигнуто, то тѣмъ самымъ система уже вышла изъ коллоидальнаго состоянія.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи изложенные выше двѣнадцать моментовъ жизни коллоидовъ иллюстрируются соотвѣтствующими примѣрами.

§ 3. Наилучшимъ примѣромъ коллоидальныхъ веществъ съ наилучшими свойствами является золотой гидрозоль или водный растворъ золота. По Бредигу <sup>1)</sup> таковой получается распыленіемъ катода и съ концентраціей 0,014 гр. на 100 куб. с., по Жигмонди <sup>2)</sup> возстановленіемъ золотого раствора формалдегидомъ или фосфоромъ и съ концентраціей 0,005%.

Растворъ представляетъ прозрачную однородную жидкость съ глубокимъ пурпурокраснымъ цвѣтомъ. Золото находится въ состояніи крайняго раздробленія, только при помощи явленія Тиндаля (ультрамикроскопія по Жигмонди) открывается неоднородность раствора. Частички золота обладаютъ размѣрами менѣе 140  $\mu$ , т. е. предѣла микроскопическаго наблюденія. Жигмонди констатировалъ, что уже частички размѣровъ 75  $\mu$  способны выдѣляться изъ раствора, такимъ образомъ наиболѣе постоянные золотые гидрозоль содержатъ частички отъ 60 до 6 микромикронъ, т. е.

<sup>1)</sup> Bredig. Anorganische Fermente, 1901.

<sup>2)</sup> Zsigmondy. Zur Erkenntniss der Kolloide. Jena, 1905.



такія частички, кон по величинѣ своей приближаются къ такъ называемымъ размѣрамъ молекулы—0,16 микромикрона. Цвѣтъ золотого золя измѣняется во времени, принимает голубоватую и фіолетовую окраску, что указываетъ уже на начало свертыванія. Фильтруемость раствора зависитъ отъ величины частичекъ,—наиболѣе тонкіе золи свободно и не измѣняясь проходятъ черезъ поры глины.

При прохожденіи электрическаго тока золото перемѣщается къ аноду и здѣсь осаждается въ видѣ чернаго металлическаго порошка; при охлажденіи раствора золото свертывается; равно свертывается и при внесеніи электролита. Кислоты дѣйствуютъ значительно скорѣе, чѣмъ основанія; послѣднія вызываютъ свертываніе лишь при высокой концентраціи. Основанія, присутствующія въ растворять въ малыхъ количествахъ, дѣйствуютъ на свертываніе даже предохраняющимъ способомъ и, дѣйствительно, самыя тонкіе (нѣжные) золи получены въ слегка щелочной средѣ. Коллоиды дѣйствуютъ различно—одни вызываютъ свертываніе, другіе — предохраняютъ отъ него. Процессъ свертыванія золота есть процессъ необратимый—разъ выпавшее золото не можетъ быть снова и непосредственно переведено въ псевдорастворъ. Желатина, дѣйствующая на свертываніе задерживающимъ образомъ, дѣлаетъ процессъ обратимымъ; при свертываніи и новомъ разведеніи желатины золото вовлекается вмѣстѣ съ нею въ осадокъ и псевдорастворъ. Подобнымъ путемъ дѣйствуетъ двуокись олова въ кассіевомъ пурпурѣ, каковой представляетъ по Жигмонди смѣсь двуокиси олова съ золотымъ золемъ. Растворъ фуксина, который въ водѣ коллоидаленъ, переводитъ золотой золь въ гель, изъ осадка фуксинъ водою не вымывается, но вымывается алкоголемъ. Золото изъ псевдораствора извлекается коллоидальнымъ глиноземомъ, образуя родъ лака. Смотря по возрасту и способу полученія золотой золи вообще говоря обладаетъ различной окраской и различной степенью фильтруемости. Обычныхъ іонныхъ реакцій не наблюдается, ибо выпаденіе золота какъ само собою, равно и съ образованіемъ абсорпціонныхъ соединений, безъ опредѣленныхъ стехіометрическихъ отношеній, не могутъ быть отнесено къ обыкновеннымъ химическимъ реакціямъ.

Неспособность золей къ обычнымъ химическимъ реакціямъ усматривается и въ случаѣ серебрянаго золя. При дѣйствіи азотной кислоты серебряный золь сначала свертывается, и только послѣ нѣкотораго времени, когда коллоидальное образованіе разрушится, наступаетъ реакція съ азотной кислотой, сопровождающаяся отдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ.

§ 4. Вторымъ типическимъ примѣромъ коллоида особаго рода является желатина (гумми и т. д.). Желатина есть аморфное вещество различной мягкости, смотря по содержанію воды и температурѣ; въ водѣ желатина разбухаетъ, а при надлежащей температурѣ и распускается. Разбуханіе бываетъ различно <sup>1)</sup>, происходитъ ли оно въ водѣ или атмосферѣ насыщеннаго пара. Растворъ безцвѣтенъ, прозраченъ, съ большимъ внутреннимъ треніемъ и легко свертывается. Оптически (ультрамикроскопъ) растворъ представляется неоднороднымъ, подобно золотому золу. Желатинированіе раствора слѣдуетъ разсматривать какъ явленіе полного свертыванія сложнаго комплекса. Таковое вызывается сѣрнистыми солями щелочей и задерживается солями хлористыми и азотнокислыми. Внутреннее

решіе раствора является мѣрою состоянія его, это не есть величина постоянная при данной температурѣ, но зависитъ отъ предшествующаго химическаго періода его превращеній; если охлаждать нагрѣтый растворъ, то послѣ того какъ достигнута будетъ прежняя температура, вся величина внутренняго тренія медленно возвращается къ ея первоначальному значенію. При желатинѣ, равно какъ и при другихъ сложныхъ системахъ, наступаетъ постепенное дѣйствіе воды, при чемъ вещество подвергается необратимому процессу и происходитъ дальнѣйшее его усложненіе. При прибавленіи значительныхъ количествъ соли, или же при прибавленіи алкоголя, вступаетъ выпаденіе (седиментація) геля, и здѣсь процессъ представляетъ явленіе свертыванія, ибо зависитъ онъ не отъ измѣненія состоянія растворителя, но имѣетъ причиною своей измѣненіе способности къ разбуханію и гидратации. Растворъ, содержащій 30 % желатины, кипитъ по Людекину при 99,8°, осмотическое давленіе 6% раствора равно по Пфефферу 21,3 сант. ртутнаго столба, чему соотвѣтствовалъ бы молекулярный вѣсъ въ 5200. Определенныхъ типическихъ химическихъ реакцій для желатины не извѣстно. Кислоты и щелочи дѣйствуютъ разлагающе; скорость этого превращенія зависитъ отъ температуры, концентраціи желатиноваго раствора и отъ прибавки постороннихъ веществъ; кислоты дѣйствуютъ при этомъ каталитически, т. е. введенное ихъ количество при превращеніи желатины остается неизмѣннымъ.

Процессъ свертыванія желатины имѣетъ значеніе какъ въ природѣ, такъ и въ технику.

Волокна вещества кожи состоятъ изъ желатины въ состояніи свертыванія, однако-жъ свертываніе это не зашло такъ далеко, чтобы вода не была въ состояніи снова перевести ихъ въ растворъ. При помощи различныхъ коагулирующихъ средствъ волокна теряютъ способность къ гидратации и превращаются въ образованіе кожи, уже не подвергающееся разложенію. Процессъ будетъ тѣмъ болѣе необратимаго характера, чѣмъ болѣе будетъ выражена коллоидальная преграда коагулирующаго вещества, вступающаго въ абсорбціонное соединеніе съ волокнами кожи. Лучшія результаты дають танинъ, окись хрома и другіе металлическіе окислы, равно анилиновыя краски (Захаріасъ).

Гидрозоли кислородныхъ и сѣрнистыхъ соединеній металловъ занимаютъ промежуточное мѣсто между указанными золями § 3 и 4.

§ 5. Другія свойства коллоидовъ могутъ быть иллюстрированы слѣдующими отдѣльными фактами.

Электропроводность золей обнаруживаетъ большую аналогію съ электропроводностью взмученныхъ веществъ. Согласно Квинке въ дистиллированной водѣ перемѣщаются взмученныя зерна крахмала, металлическія частички, кварцъ, глина, кислородъ, водородъ и т. д., находясь у стѣнки заключающей ихъ трубки, въ смыслѣ положительнаго, а находясь въ рѣднѣй трубки—въ смыслѣ отрицательнаго тока; индифферентныя коллоиды перемѣщаются болѣею частью къ аноду; количества ихъ, переносимыя при напряженіи 110 вольтъ, очень малы. Коллоидально растворенныя металлы, соли, сѣрнистыя соединенія, оловянная кислота, молибденовая и вольфрамовая кислоты заряжены отрицательно. Окись железа перемѣщается согласно своему основному характеру къ катоду; также



положительно заряженными оказываются окись алюминія и окислы рѣдкихъ земель. Куриный бѣлокъ въ водѣ подкисленной представляется электроположительнымъ, въ алкогольномъ растворѣ—электроотрицательнымъ.

Если къ раствору хлористаго цинка осторожно прибавлять амміакъ, тогда можно наблюдать слѣдующее интересное явленіе (Куриловъ). Сначала, какъ извѣстно, происходитъ осадокъ, количество коего растетъ съ увеличеніемъ количества прибавленнаго амміака; затѣмъ наступаетъ моментъ, когда вся масса раствора и осадка желатинизуется, а вслѣдъ за тѣмъ спустя нѣкоторое время изъ этой свернувшейся массы выдѣляется снова осадокъ, но уже иного характера, при дальнѣйшемъ прибавленіи амміака количество осадка убываетъ. Въ моментъ перехода отъ области возрастающей къ области убывающихъ осадковъ содержаніе амміака въ равновѣсной жидкости претерпѣваетъ рѣзкое измѣненіе (Куриловъ, Герцъ). Обѣ области содержатся различно: въ области возрастающаго осадка тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служитъ основная соль—хлоридъ опредѣленнаго состава, во второй же области тѣло, лежащее на днѣ, есть коллоидальная окись цинка. Полное свертываніе въ пограничной области является весьма важнымъ признакомъ для перехода отъ обыкновеннаго раствора къ псевдо-раствору.

Коллоидальные растворы не представляютъ системъ стойкихъ. Растворенное тѣло непрерывно испытываетъ измѣненія, кои приводятъ къ потерѣ связности отдѣльныхъ зеренъ и къ выдѣленію осадка. Различныя примѣси ускоряютъ процессъ, вліянія эти совершенно спеціальнаго характера: электролиты дѣйствуютъ на большую часть солей свертывающимъ способомъ. Всего быстрее дѣйствуютъ іоны на частички, заряженные противоположнымъ электричествомъ; вообще однородные и гидроксильные іоны дѣйствуютъ различно. Гидроксильные іоны очень часто дѣйствуютъ въ сторону образования золь; противоположно заряженные золи взаимно осаждаются, заряженные одинаково не обнаруживаютъ такого дѣйствія. Указанное осажденіе можетъ быть смѣшано съ химической реакціей<sup>1)</sup>. Максимумъ выпаденія осадка происходитъ при опредѣленныхъ условіяхъ (Билтъ<sup>2)</sup>) и при большомъ избыткѣ одного изъ солей выпаденіе геля не наблюдается. При осажденіи солями можно обнаружить законность, состоящую въ томъ, что слѣдуетъ для вызванія свертыванія прибавить опредѣленное количество соли; сильныя кислоты свертываютъ при значительно меньшей концентраціи, чѣмъ кислоты слабыя; соли дѣйствуютъ пропорціонально атомности катиона, слѣдовательно сильѣйшее дѣйствіе обнаруживаютъ металлы трехатомные. Вліяніе электролитовъ зависитъ не только отъ концентраціи, но также отъ скорости, съ которою растворъ электролита прибавляется къ золю (Фрейндлихъ). Свертывающимъ образомъ дѣйствуютъ также вещества индифферентныя: алкоголь, желатина, альбуминъ и т. д. Амилый спиртъ свертываетъ альбуминъ при слабомъ нагреваніи, какъ изъ кислыхъ водныхъ, такъ и алкогольныхъ жидкостей (Захаріасъ), не смотря на то, что послѣднія задерживаютъ свертываніе. Въ случаѣ органическихъ комплексныхъ коллоид-

<sup>1)</sup> Cp. Duclaux. Conférence faite devant la Société chimique de Paris, *Bullet. Soc. Chim.* [3], 33—34, № 2 стр. 1 (1905 г.).

<sup>2)</sup> Biltz W. Ueber gegenseitige Beeinflussung kolloidalgelöster Stoffe. *Berl. Ber.* 37, 1095.



довъ отношенія еще запутаннѣе и еще труднѣе установить какія-либо законности.

Слѣдуетъ отмѣтить, что обыкновенныя химическія реакціи для коллоидальнаго состоянія не имѣютъ мѣста. Извѣстныя химическія свойства могутъ существовать какъ бы въ скрытомъ состояніи, но ясными они дѣлаются лишь послѣ того, какъ коллоидальное образованіе будетъ разрушено. Единственная реакція имѣетъ мѣсто здѣсь—это разложеніе. Такимъ образомъ коллоиды суть тѣла химически инертныя и могутъ подвергаться лишь реакціи разложевія (Захаріасъ). Продукты разложенія могутъ быть или также коллоидальной природы, или же молекулярнаго характера и разнѣтровъ.

Не реагируя химически, не будучи способны къ образованію растворовъ въ собственномъ смыслѣ, коллоиды не даютъ возможности примѣнять къ нимъ законъ дѣйствія массъ. Объясняется это обстоятельство слѣдующей простой аналогіей. Если мы въ странствѣ, гдѣ находятся напримѣръ газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  въ присутствіи твердаго гидросѣрнистаго аммонія  $\text{NH}_4\text{HS}$ , внесемъ обыкновенный уголь, то сей послѣдній будетъ въ различной мѣрѣ и непрерывно поглощать газообразныя вещества и тогда произведеніе концентрацій не будетъ сохранять своего постояннаго значенія и законъ дѣйствія массъ потеряетъ приложимость. Тоже самое происходитъ съ концентраціями реагирующихъ родовъ молекулъ въ растворѣ, находящемся въ присутствіи коллоида, абсорбирующаго составныя части растворенныхъ веществъ (Куриловъ).

Подобно закону дѣйствія массъ является неприложимымъ для случая коллоидовъ и правило фазъ и именно потому, что самое понятіе о фазѣ имѣетъ здѣсь уже иное значеніе отъ того, кое присуще системамъ, находящимся въ состояніи статическаго, но не динамическаго равновѣсія (Куриловъ, фанъ Беммеленъ).

Далѣе слѣдуетъ замѣтить, что уравненіе для коэффициента распредѣленія при абсорпціи  $\frac{C}{C_{G_1}} = \alpha$  приводитъ къ указанію нѣкоторыхъ особенностей. Если отношеніе  $\frac{C}{C_{G_1}}$  не остается постояннымъ, то слѣдуетъ обратить вниманіе на состояніе какъ абсорбирующаго, такъ и абсорбируемаго вещества. При абсорпціи абсорбирующее тѣло можетъ или свертываться или пептизироваться; въ первомъ случаѣ объемъ его уменьшается, во второмъ—увеличивается, а вмѣстѣ съ тѣмъ измѣняются внутреннія силы. Точно также уравненіе равновѣсія нарушается въ томъ случаѣ, если поглощенное вещество растворяется коллоидально (Захаріасъ).

Измѣненіе свойствъ коллоидовъ въ зависимости отъ времени уже наблюдался Гремъ, въ послѣднее время лучше всего было изучено фанъ Беммеленомъ<sup>1)</sup> для окисловъ металловъ. Оказалось, что въ зависимости отъ времени (а равно отъ давленія и т-ры) происходятъ необратимыя видоизмѣненія, каковой процессъ сопровождается потерей способности къ гидратации; коллоидъ, не потерявшій воды, съ теченіемъ времени утрачиваетъ

<sup>1)</sup> Van Bemmelen. Die Absorption. 3. Abhandlung Zeit. angew. Chemie 1898.

способность къ абсорпции. Многіе золя становятся съ теченіемъ времени мутными, что можно наблюдать на многихъ растворахъ красящихъ веществъ. Вліяніе времени на осажденіе платинового золя электролитами наблюдалось также Фрейндлихомъ.

Слѣдуетъ сказать въ заключеніе, что зависимость состава отъ вѣшнихъ условій есть лучший признакъ коллоидальнаго состоянія. Выдѣляющійся изъ золя гель содержитъ переменное количество воды въ зависимости отъ концентрации первоначальнаго раствора. Составъ золя непрерывно мѣняется отъ температуры, отъ концентрацій жидкой или газообразной окружающей его среды, отъ физическаго строенія геля, какое можетъ постоянно мѣняться (фавъ Беммеленъ). Составъ абсорпціоннаго соединенія зависитъ отъ концентрации въ жидкой средѣ абсорбируемаго тѣла, температуры и различныхъ примѣсей.

Абсорпціонное соединеніе существуетъ во всевозможныхъ отношеніяхъ: лучшіе примѣры этого рода суть соединенія целлюлозы. Окрашенные волокна, кожа и т. п. суть абсорпціонныя соединенія (Захаріасъ).

Въ настоящей статьѣ употреблялся исключительно одинъ терминъ для продуктовъ присоединенія коллоидовъ, именно *абсорпція*; многіе авторы до настоящаго времени употребляютъ еще терминъ *адсорпція*. Специализированіе для этого случая термина абсорпція обязано своимъ началомъ фавъ Беммелену <sup>1)</sup> (1900) и затѣмъ принято Захаріасомъ (1905).

Предполагая, что изложенные двѣнадцать пунктовъ химіи коллоидовъ могутъ послужить моментомъ для дальнѣйшей разработки вопроса, и равно даютъ планъ для обсужденія общихъ задачъ химіи коллоидовъ, въ заключеніе можно еще разъ прецизировать слѣдующія специфическія реакціи коллоидовъ: 1) разбуханіе, 2) образованіе золя, 3) коагуляція, 4) абсорпція съ образованіемъ абсорпціонныхъ соединеній, 5) измѣненіе состоянія въ зависимости отъ времени и 6) распадъ коллоида съ образованіемъ новыхъ коллоидальныхъ веществъ или продуктовъ присоединенія (молекулярныхъ соединеній). Можно надѣяться, что въ сторону разработки указанныхъ важныхъ реакцій и будутъ направлены пути при дальнѣйшемъ развитіи химіи коллоидальныхъ веществъ.

<sup>1)</sup> Van Bemmelen. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, Zeit. anorg. Chemie 23, 325.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

## О полученіи соединеній азота изъ воздуха.

Б. Н. Меншуткина.

Многія соединенія азота принадлежатъ къ числу важнѣйшихъ химическихъ продуктовъ; особенно громадно значеніе солей аммонія и солей азотной кислоты для сельскаго хозяйства. При обыкновенныхъ способахъ культуры (экстенсивная культура) отъ почвы берется ежегодно больше азота, чѣмъ возвращается ей въ видѣ навоза и это прогрессивное обнищаніе почвы соединеніями азота сказывается въ пониженіи урожайности. А между тѣмъ людей на землѣ становится все больше, количество потребляемаго хлѣба растетъ съ каждымъ годомъ: по вычисленію Крукса въ 1898 году всего употреблялось въ пищу около 357.000.000 четвертей, черезъ 30 лѣтъ, въ 1928 году, при томъ-же ежегодномъ приростѣ населенія какъ теперь, количество потребляемаго хлѣба достигнетъ до 563.000.000 четвертей.

Увеличеніе количества народонаселенія дѣлаетъ необходимымъ измѣнить употреблявшіеся въ теченіе столѣтій способы обработки земли и перейти къ интенсивной культурѣ, позволяющей имѣть гораздо большіе урожаи. Искусственныя удобрения, примѣняющіеся при этой культурѣ, имѣютъ цѣлью передать почвѣ тѣ вещества, которыхъ въ ней нѣтъ, и главнымъ образомъ соединенія азота: этимъ и вызвано употребленіе солей аммонія или азотной кислоты въ видѣ удобрения.

Соли аммонія получаютъ какъ одинъ изъ продуктовъ сухой перегонки каменнаго угля. Онѣ стали примѣняться въ качествѣ удобрения сперва въ Англіи, потомъ въ Германіи, и нынѣ изъ 500.000 тоннъ ежегодно вырабатываемой сѣрноаммоніевой соли (по другимъ источникамъ въ 1905 году добыча дошла до 600.000 тоннъ) до 400.000 тоннъ идетъ на удобрение полей. Такъ какъ удобрение аммоніевой солью сильно повысило средній урожай хлѣбовъ, то потребление ея вскорѣ стало превышать производство и пришлось обратиться къ другому дешевому источнику азотистыхъ удобрений—къ чилийской селитрѣ.

Селитра вывозится теперь изъ Чили въ громадныхъ размѣрахъ: въ 1905 г. добыто было около 1500000 тоннъ ея, и изъ этого количества 70—80 про-



центовъ было использовано для удобренія земли, причемъ каждый годъ потребляется ея все больше и больше. По вычисленію Крукса для поднятія урожайности земли до той степени, какая потребуется для прокормленія людей хлѣбомъ въ 1928 году, необходимо затратить селитры въ 10 разъ больше, чѣмъ это дѣлается теперь—до 12000000 тоннъ въ годъ. Сдѣлать это однако совершенно невозможно: запасы селитры очень невелики и лица, хорошо изучившія условія залеганія селитры въ Чили, утверждаютъ, что они истощатся самое большое черезъ 20—30 лѣтъ.

Селитра и азотная кислота потребляются также въ большіхъ количествахъ химической промышленностью и военными вѣдомствами всѣхъ странъ: селитра является исходнымъ матеріаломъ для пороха—какъ стариннаго чернаго, такъ и нынѣшнихъ бездымныхъ пороховъ, для приготовленія которыхъ необходима азотная кислота.

Огромная важность азотистыхъ удобреній для сельскаго хозяйства давно уже заставляла дѣлать попытки получить азотистыя соединенія изъ атмосферы земли, гдѣ азота почти неисчерпаемыя количества: достаточно указать, что надъ каждой десятиной земной поверхности атмосфера содержитъ около 85000 тоннъ азота. Попытки эти долгое время не выходили изъ химическихъ лабораторій, но въ послѣдніе два года полученіе изъ воздуха соединеній азота производится уже фабричнымъ путемъ, на выстроенныхъ специально для этого заводахъ; судя по имѣющимся даннымъ, заводы эти работаютъ не въ убытокъ, такъ что задача приготовленія соединеній азота искусственнымъ путемъ можетъ считаться вполне разрѣшенной съ экономической стороны. Поэтому я считаю вполне своевременнымъ описать тѣ способы, которые позволили достигнуть этого. Какъ во всякомъ фабричномъ дѣлѣ, потребовались сначала многіе годы упорнаго труда надъ теоретической разработкой вопроса; въ каждомъ изъ двухъ описываемыхъ далѣе методовъ сперва излагаю теоретическую сторону дѣла, а затѣмъ уже перехожу къ осуществленію теоріи на практикѣ. Важнѣйшіе способы полученія азотистыхъ соединеній изъ воздуха сводятся 1) къ приготовленію кальційціанамидѣ, 2) къ полученію азотной кислоты прямымъ соединеніемъ азота съ кислородомъ.

Какъ мы увидимъ изъ дальнѣйшаго, обѣ реакціи, лежащія въ основаніи этихъ процессовъ, протекаютъ эндотермически и потому требуютъ затраты большаго количества энергіи. Берто показаль, что возможно, повидимому, такъ вести реакцію соединенія азота съ кислородомъ, что она протекаетъ экзотермически: именно—реакція соединенія этихъ газовъ въ присутствіи воды подъ вліяніемъ тихаго электрическаго разряда:  $N_2 + O_2 + H_2O + Aq = 2HNO_3 + Aq$ , дающая начало разбавленной азотной кислотѣ, выдѣляетъ 28,6 калорій. Практическаго примѣненія реакція эта пока не нашла, но весьма возможно, что когда нибудь она будетъ имѣть значеніе.

## 1. О кальційціанамидѣ.

Еще 11 лѣтъ тому назадъ Франкъ и Каро, при опытахъ съ карбидомъ барія, нашли, что онъ поглощаетъ азотъ и образуетъ ціанистый барій по реакціи:  $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$ . Когда затѣмъ Муассанъ далъ своей электрической печью возможность готовить въ любыхъ количествахъ карбидъ каль-

ція, послѣдній занялъ мѣсто карбида барія; но тутъ оказалось, что ціанистаго кальція получается мало — гораздо меньше теоретическаго количества, а дальѣйшія изслѣдованія выяснили, что образуется въ главной своей массѣ кальційціанамидъ — кальціевая соль ціанамиды  $\text{H}_2\text{N.CN: CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaN.CN} + \text{C}$  и выдѣляется углеродъ. Кальційціанамидъ по своимъ свойствамъ технически очень важный продуктъ, такъ какъ при высокой температурѣ разлагается водянымъ паромъ и даетъ амміакъ, который затѣмъ можно превратить въ любую соль  $\text{CaN.CN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3$ .

Полученіе кальційціанамиды требуетъ прежде всего дешевой электрической энергіи для приготовленія карбида кальція: при пользованіи гидравлической силой эта часть задачи нынѣ разрѣшается очень удовлетворительно, и одна тонна карбида кальція обходится заводу всего въ 134 франка. Гораздо труднѣе было разрѣшить вторую часть задачи: приготовить въ большихъ количествахъ азотъ. Примѣнять на заводѣ тѣ способы, которыми мы получаемъ азотъ въ лабораторіяхъ, понятно, невозможно. Послѣ долгихъ опытовъ Франкъ остановился на фракціонированной перегонкѣ жидкаго воздуха и считаетъ, какъ онъ заявилъ въ своей рѣчи на шестомъ международномъ конгрессѣ по прикладной химіи въ Римѣ въ маѣ с. г., что задача имъ вполне разрѣшена въ смыслѣ возможности полученія чистаго и недорогого азота. Реакція соединенія его съ карбидомъ кальція идетъ лишь при высокихъ температурахъ и начинается около  $800^\circ$ — $1000^\circ$ ; въ результатѣ получается около половины теоретическаго количества кальційціанамиды. Въ будущемъ выходъ по всей вѣроятности будетъ значительно больше.

Кальційціанамидъ поступаетъ въ продажу подъ названіемъ „Kalksticktoff“ или, по французски „chaux azotée“ и служитъ въ качествѣ азотистаго удобрения. Въ почвѣ онъ разлагается, подъ вліяніемъ влажности, очень медленно, по равенству данному выше, а выдѣляющийся амміакъ, вѣроятно при помощи бактерій, окисляется въ почвѣ въ азотную кислоту. Очень многочисленные опыты производимые съ кальційціанамидомъ на опытныхъ поляхъ сельско-хозяйственныхъ станцій, показали, что если способность къ удобренію Чилийской селитры выразить единицей, то удобрительная способность кальційціанамиды выразится въ среднемъ величиною 0,85. Это удобреніе преимущественно пригодно для почвъ, бѣдныхъ известью, напр. песчаныхъ, и въ общемъ даетъ весьма удовлетворительные результаты.

Кромѣ удобренія кальційціанамидъ является дешевымъ источникомъ для приготовленія амміака. Здѣсь, не говоря уже о соляхъ его, особенную важность приобретаетъ способность амміака окисляться при извѣстныхъ условіяхъ кислородомъ въ азотную кислоту. Эта реакція  $\text{NH}_3 + 4\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  выдѣляетъ 97 калорій и также воспроизводится на заводахъ Франка, такъ какъ кислородъ является побочнымъ продуктомъ производства — онъ остается при фракціонированной перегонкѣ воздуха <sup>1)</sup>.

Далѣе кальційціанамидъ можетъ, при сплавленіи со щелочною солью, вновь соединиться съ углеродомъ и давать ціанистый металлъ, въ довольно чистомъ видѣ: важная реакція образованія ціанистыхъ солей, имѣющихъ большое

<sup>1)</sup> Дешевый амміакъ и дешевая азотная кислота вѣроятно въ будущемъ дадутъ возможность готовить для удобренія азотноаммоніевую соль, заключающую въ единицѣ вѣса больше азота, чѣмъ какое-либо другое легко доступное вещество.

примѣненіе въ металлургіи золота и другихъ металловъ. Наконецъ возможно легкое приготовленіе цѣлаго ряда органическихъ препаратовъ, напр. дициандицида, изъ которыхъ многіе цѣнятся довольно высоко, не говоря уже о самомъ первомъ продуктѣ производства—карбидѣ кальція, имѣющемъ готовый рынокъ.

Повидимому этому производству предстоить хорошая будущность, и акціонерная компанія, эксплуатирующая полученіе кальцидицианамида, строить нѣсколько новыхъ заводовъ въ Италіи, гдѣ еще можно дешево приобрести водяную энергію.

## 2. Искусственная азотная кислота.

Несравненно интереснѣе добываніе азотной кислоты путемъ соединенія азота съ кислородомъ: это единственное въ своемъ родѣ техническое производство, гдѣ исходныя вещества берутся прямо изъ воздуха и ничего не стоятъ. Сперва я скажу нѣсколько словъ о теоретической сторонѣ этой реакціи, поскольку она выяснена въ разныхъ своихъ стадіяхъ, а затѣмъ перейду къ разсмотрѣнію практическаго ея осуществленія въ широкихъ размѣрахъ на заводахъ.

Лишь въ 1905 и текущемъ 1906 году реакція соединенія азота съ кислородомъ при высокихъ температурахъ была выяснена окончательно съ точки зрѣнія химической механики. Какъ было уже извѣстно изъ работы Мутмана и Гофера, при реакціи этой образуется исключительно окись азота; но теченіе ея разъяснилось только послѣ работъ Нернста, Броде, Боденштейна и Еллинека. Такъ какъ реакція эта <sup>1)</sup> является тѣмъ краеугольнымъ камнемъ, на которомъ основано все производство азотной кислоты изъ воздуха, то ее необходимо разсмотрѣть болѣе подробно.

Реакція образованія окиси азота идетъ только при очень высокихъ температурахъ. Съ другой стороны окись азота является веществомъ нестойкимъ, распадающимся при высокой температурѣ на свои компоненты. ебѣ реакціи идутъ при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры: сли при данныхъ условіяхъ окись азота распадается на азотъ и кислородъ, то при тѣхъ-же самыхъ условіяхъ азотъ и кислородъ отчасти соединяются. Реакціи эти противоположны и при всякой температурѣ наступаетъ равновѣсіе: въ данной системѣ находится какъ извѣстное количество соединенія, такъ и нѣкоторое количество компонентовъ; взаимодействие кислорода и азота можно выразить уравненіемъ:  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ . Необходимо отиѣтитъ, что какъ соединеніе кислорода съ азотомъ съ образованіемъ окиси азота, такъ и разложеніе окиси азота на кислородъ и азотъ протекаетъ безъ измѣненія объема реагирующихъ газовъ. Слѣдствіемъ этого является тотъ фактъ, что равновѣсіе это не зависитъ отъ давленія и объема газовъ, принимающихъ участіе въ реакціи, чѣмъ послѣдняя и отличается отъ многочисленныхъ случаевъ диссоціаціи, сопровождающихся измѣненіемъ объема.

<sup>1)</sup> Очень возможно, что при тѣхъ высокихъ температурахъ, при которыхъ идетъ реакція, сперва частицы азота и кислорода диссоциируютъ на атомы:  $N_2 = 2N$  и  $O_2 = 2O$ .



отсюда вытекает очень важное для практики заключение, что кислородъ и азотъ для реакціи соединенія можно брать подъ атмосфернымъ давленіемъ.

Что касается теченія и предѣла реакціи соединенія кислорода и азота, то работы главнымъ образомъ Нернста надъ зависимостью образованія окиси азота отъ температуры и Еллинека надъ разложеніемъ окиси азота въ связи съ температурою вполне разъяснили дѣло.

По закону дѣйствія массъ Гильдберга и Вааге  $\frac{C^2_{NO}}{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} = k$ , гдѣ  $C$  — концентрація  $NO$ ,  $O_2$  и  $N_2$ , а  $k$  — константа. Изъ этого уравненія  $C^2_{NO} = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2}$ . Такъ какъ  $C_{O_2}$  и  $C_{N_2}$  являются нѣкоторыми дробями, сумма которыхъ равна 1, то произведеніе  $C_{O_2} \cdot C_{N_2}$  представляетъ наибольшую величину въ томъ случаѣ, когда  $C_{O_2}$  и  $C_{N_2}$  равны между собою, т. е. когда концентраціи кислорода и азота одинаковы, образуется наибольшее количество окиси азота. Но для техники неудобно готовить смѣсь равныхъ количествъ азота и кислорода: для этого пришлось бы обогащать воздухъ кислородомъ, что весьма значительно удорожило-бы стоимость производства азотной кислоты. Воздухъ, какъ извѣстно, содержитъ въ круглыхъ числахъ 21% кислорода и 78% азота. Опыты Нернста показали, что при температурѣ около 3000° можно получить изъ воздуха 5% окиси азота. Подставляя это число въ вышеприведенное уравненіе легко вычислить значеніе  $k$ , а отсюда и величину  $C^2_{NO}$  въ томъ случаѣ, когда концентраціи  $C_{O_2}$  и  $C_{N_2}$  равны половинѣ: казывается, что  $C^2_{NO} = 6,3\%$ . Это — вліяніе относительнаго количества оставшихъ частей.

Гораздо важнѣе вліяніе температуры на реакцію образованія окиси азота. Реакція эта эндотермическая и при обыкновенной температурѣ протекаетъ съ огромнымъ поглощеніемъ тепла: на образованіе одной молекулы  $NO$  необходимо затратить 21600 калорій. Подобно другимъ эндотермическимъ реакціямъ, образованіе окиси азота изъ элементовъ идетъ тѣмъ лучше, чѣмъ выше температура, и время образованія становится все короче и короче. Какъ на основаніи своихъ опытовъ, такъ и опытовъ другихъ изслѣдователей, Нернстъ даетъ такую табличку времени, необходимаго для образованія половины теоретическаго количества окиси азота изъ воздуха:

Температура.	Время
1200°	очень долго.
1538°	9,7 секундъ
1737°	3,5 секундъ
2600°	около 0,018 секунды

Эти опыты производились Нернстомъ въ платиновыхъ и иридіевыхъ трубкахъ, одна часть которыхъ была нагрѣта до температуры опыта, а другая оставалась холодной; скорость теченія газа регулировалась такъ, чтобы газъ успѣвалъ уходить въ холодную часть, сохраняя приблизительно то состояніе, въ которое онъ пришелъ въ горячей части. Какъ уже упомянуто, температура оказываетъ огромное вліяніе и на количество получаю-

щейся окиси азота; въ этомъ отношеніи характерны слѣдующіе опыты. произведенные съ воздухомъ обыкновенной температуры.

Температура.	X найд.	X вычисл.
1811°	0,37	0,35
1877°	0,42	0,43
2033°	0,64	0,67
2195°	0,97	0,98
2580°	2,05	2,02
2675°	2,23	2,35
2927°	ок. 5	4,4

Величины X даны въ объемныхъ процентахъ образующейся окиси азота; теоретически величины X вычислены по уравненію вантъ-Гоффа  $\frac{d \ln K}{dT} =$

$= - \frac{Q}{RT^2}$ . Всѣ эти опыты сдѣланы безъ употребленія электрическихъ искръ—лишь при пропусканіи газовъ черезъ раскаленные до этихъ температуръ трубки и на основаніи количествъ окиси азота, образующихся при взрывахъ гремучаго газа съ разною примѣсью воздуха. Съ повышеніемъ температуры, какъ мы видимъ, чрезвычайно сильно возрастаетъ какъ скорость, съ которой идетъ реакція, такъ и выходы окиси азота.

Теперь необходимо познакомиться и съ обратной реакціей—съ реакціей разложенія окиси азота въ зависимости отъ температуры: зависимость эту изучилъ К. Еллинекъ и недавно опубликовавъ свои результаты. Окись азота начинаетъ разлагаться уже ниже 689°; при повышеніи температуры увеличивается въ огромномъ отношеніи скорость разложенія. Изслѣдованія были доведены до 1750°, и въ этихъ предѣлахъ реакція  $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$  является бимолекулярной. Интересно отмѣтить, что оказалось невозможнымъ работать въ платиновыхъ сосудахъ: платина оказываетъ огромное каталитическое дѣйствіе, такъ что получаются для скорости разложенія окиси азота цифры, совершенно не отвѣчающія истинѣ.

Скорость реакціи разложенія окиси азота съ повышеніемъ температуры возрастаетъ въ огромной степени. Объ этомъ можетъ дать понятіе слѣдующая табличка, въ которой приведенъ для ряда абсолютныхъ температуръ время въ минутахъ, необходимое для разложенія половины окиси азота и параллельно съ этимъ время, необходимое для образованія изъ воздуха теоретически возможнаго количества окиси азота.

Температура.	Время въ минутахъ.	
	Разложеніе	Образованіе
	окиси азота.	
1500°	3,30	1,81.10 <sup>3</sup>
1700°	2,47.10 <sup>-1</sup>	5,90.10 <sup>1</sup>
1900°	1,74.10 <sup>-2</sup>	2,08
2100°	1,21.10 <sup>-3</sup>	8,43.10 <sup>-9</sup>
2300°	8,40.10 <sup>-5</sup>	3,75.10 <sup>-3</sup>
2500°	5,76.10 <sup>-6</sup>	1,77.10 <sup>-4</sup>
2700°	3,92.10 <sup>-7</sup>	8,75.10 <sup>-6</sup>
2900°	3,35.10 <sup>-8</sup>	5,75.10 <sup>-7</sup>
3100°	2,25.10 <sup>-9</sup>	3,10.10 <sup>-8</sup>

Что-же касается зависимости количества разложенной окиси азота от температуры, то и здѣсь наблюдается то же, что мы видѣли при изслѣдованіи реакціи образованія ея изъ кислорода и азота: чѣмъ выше температура, тѣмъ болѣе процентъ ея разлагается на компоненты.

Такимъ образомъ при каждой температурѣ для реакціи  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  устанавливается равновѣсіе, которымъ обуславливается количество окиси азота, образующейся изъ воздуха. На это количество имѣетъ огромное вліяніе и скорость реакціи. Пусть, напр., у насъ имѣется источникъ тепла, дающій  $4000^\circ$ . Тутъ изъ воздуха можетъ образоваться около 9% NO. Воздухъ, содержащій такое процентное содержаніе окиси азота, при вѣнѣйшемъ движеніи попадаетъ въ часть прибора, болѣе холодную. Скорость разложенія однако при этихъ температурахъ еще такъ велика, что часть окиси азота успѣетъ разложиться и содержаніе ея уменьшается. Реакція прекратится лишь при той температурѣ, когда скорость ея сдѣлается достаточно медленной; такимъ образомъ содержаніе окиси азота въ охлажденныхъ газахъ совершенно не отвѣчаетъ тому, которое имѣется въ воздушѣ наиболѣе нагрѣтой части прибора.

Отсюда вытекаетъ практическое требованіе: какъ можно скорѣе охладить газы, чтобы получить наибольшій выходъ окиси азота. Это требованіе теоріи подтверждено и на опытѣ. Такъ Бронде достигалъ быстрого охлажденія газовъ помѣщеніемъ между электродами кварцевой трубочки, по которой непрерывно текла струя воды. Такимъ путемъ онъ получилъ воздухъ съ содержаніемъ до 8% NO, что отвѣчаетъ приблизительно температурѣ въ  $700^\circ$ . Само собою, что это только та температура, при которой удалось прервать реакцію; температура-же дуги вѣроятно выше.

Вообще всѣ извѣстные до сихъ поръ факты говорятъ, что процессъ образованія окиси азота изъ воздуха чисто термическій, и электрическая энергія въ приложеніи къ этому процессу играетъ лишь роль нагрѣвателя. Сколько можетъ теоретически получиться окиси азота при примѣненіи электрической дуги сказать невозможно, такъ какъ до сихъ поръ не определена температура ея. Принимая температуру ея въ  $4000^\circ$ — $4200^\circ$ , можно считать вѣроятнымъ образованіе около 10% окиси азота. Отсюда можно вычислить количество энергіи, необходимое для образованія окиси азота изъ воздуха. Для полученія 10 грамммолекулъ ея необходимо нагрѣть 100 грамммолекулъ воздуха до  $4200^\circ$ , т. е. затратить 3.940000 калорій; къ этому необходимо еще прибавить то количество энергіи, которое поглощается при образованіи окиси азота (21600 калорій на 1 грамммолекулу), т. е. 216000 калорій—всего потребуется 4.130000 калорій (при этомъ принимается, что и при  $4200^\circ$  образованіе окиси азота поглощаетъ только-же калорій, сколько и при обыкновенной температурѣ, что, конечно произвольно) или, переводя на электрическія единицы — 4,71 киловаттъ-часовъ. Такъ какъ, однако, практика показываетъ, что можно получить не болѣе 5% NO, то, при такомъ-же разчисленіи, на 5 грамммолекулъ требуется 2.898000 калорій или 3,37 киловаттъ-часовъ. Наконецъ перечисляя количество NO на азотную кислоту въ предположеніи, что 1 частица NO даетъ одну частицу  $HNO_3$  (что не отвѣчаетъ истинѣ, такъ какъ не все количество NO можно перевести въ  $HNO_3$ ) получимъ въ первомъ случаѣ,



что на 4,71 киловаттъ-часовъ образуется 650 грамммолекулъ  $\text{HNO}_3$  или на 1 киловаттъ-часъ 134 гр., а во второмъ случаѣ—93,5 гр.  $\text{HNO}_3$  <sup>1)</sup>.

Изъ приведенныхъ цифръ вытекаетъ наконецъ еще одно практическое указаніе: выгодность примѣненія для образованія окиси азота предварительно возможно сильно подогрѣтаго воздуха—такъ какъ огромная часть всей энергіи затрачивается исключительно на нагрѣваніе воздуха. Баркеландъ даетъ такую табличку образованія при разныхъ температурахъ окиси азота изъ воздуха, нагрѣтаго до  $700^\circ$  (здѣсь, повидимому, не принята во вниманіе обратная реакція разложенія окиси азота):

Температура . . . . .	2500°	3200°	4200°	5200°	6200°	8200°
Колич. образующейся NO {						
въ граммахъ	187	264	311	333	321	274
въ объемн.	2,7	5,6	10	14,7	18,4	23,6
процентахъ						
Число литровъ воздуха, проходящаго черезъ пламя. . . . .	840	747	634	564	516	449

Разобравъ первую стадію процесса полученія азотной кислоты изъ воздуха—образованіе окиси азота—перейдемъ ко второй, заключающейся въ переходѣ окиси азота въ двуокись. Реакція эта извѣстна давно; соединеніе съ кислородомъ происходитъ уже при обыкновенной температурѣ:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . Къ сожалѣнію реакція эта совершенно не разработана съ физико-химической стороны, такъ что ничего нельзя еще сказать о наивыгодвѣйшихъ условіяхъ для нея; извѣстно лишь, по опытамъ Ричардсона, что реакція эта обратима, и что обратный процессъ  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  начинается уже при  $500^\circ$  и заканчивается около  $620^\circ$ .

Двуокись азота при раствореніи въ водѣ даетъ начало азотной и азотистой кислотамъ:  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ . И эта реакція изучена недостаточно; при температурахъ невысокихъ она идетъ повидимому довольно медленно. Вообще гладкій переходъ отъ окиси азота къ азотной кислотѣ долженъ считаться пока еще не вполне разрѣшеннымъ вопросомъ. Подробнаго описанія примѣняющихся въ технику способовъ тоже пока еще не дано.

Познакомившись съ требованіями, которыя ставитъ теорія, перейдемъ къ разсмотрѣнію тѣхъ приѣмовъ, которые употребляются нынѣ въ практикѣ для полученія азотной кислоты изъ воздуха.

Еще въ 1785 году Пристлей наблюдалъ соединеніе кислорода съ азотомъ подъ вліяніемъ электрическихъ искръ. Кэвендишъ нашелъ, что при этомъ образуется азотная кислота. Въ такомъ положеніи находилъсь это дѣло цѣлое столѣтіе, и лишь огромный прогрессъ электротехники—изобрѣтеніе динамомашинъ и электрическихъ печей—позволилъ двинуть впередъ изслѣдованіе соединенія азота съ кислородомъ. Здѣсь можно отмѣтить главнѣйшимъ образомъ опыты Крукса (1892), получившаго впервые пламя горячаго въ кислородѣ азота съ образованіемъ окисловъ

<sup>1)</sup> По вычисленію Габера (Thermodynamik chemischer Gasreactionen, Munchen 1905, стр. 521) при  $4200^\circ$  можно получить максимумъ 1174 килогр.  $\text{HNO}_3$  на 1 киловаттъ-годъ или 134 гр. на 1 киловаттъ-часъ, а при  $3200^\circ$ —819 кил.  $\text{HNO}_3$  на 1 киловаттъ-годъ или 93,5 гр. на 1 киловаттъ-часъ.

ота и работы Рэлея (1898) надъ окисленіемъ азота; полѣдній получалъ азота въ стеклянномъ сосудѣ емкостью въ 50 литровъ; окись азота поглощалась растворомъ ѣдкаго натра. На киловаттъ-часъ Рэлей получилъ 50 гр. азотной кислоты.

Въ предъидущихъ сравненіяхъ я показалъ тѣ требованія, которые необходимо выполнить для полученія возможно большаго количества окиси азота изъ воздуха. Сами того не зная, изслѣдователи XVIII и XIX вѣковъ примѣнили для этого самый выгодный путь, такъ какъ при электрической искрѣ имѣемъ рядомъ очень высокую и низкую температуры; при этомъ продолжительность искры крайне незначительна, словомъ на лицо всѣ условія для хорошаго выхода окиси азота.

Пламя, получавшееся Круксомъ и Рэлеемъ, образуется при разрядѣ въ воздухѣ переменнаго тока высокаго напряженія; оно нѣсколько мѣняется въ зависимости отъ электродовъ, при угольныхъ электродахъ оно почти совершенно бѣлое, при мѣдныхъ слегка зеленоватое, при желѣзныхъ много желтоватое. Величина его зависитъ, понятно, отъ количества электрической энергіи; при 10—12 киловаттахъ, напр., оно достигаетъ 0-40 сантиметровъ высоты. Нижняя часть пламени представляетъ собою желтоватую дугу и имѣетъ температуру ея, т. е. вѣроятно около  $4000^{\circ}$ ; нижняя имѣетъ темп. выше  $1500^{\circ}$ , а верхняя вѣроятно немного холоднѣе. Собственно говоря, конечно, здѣсь не можетъ быть рѣчи о горѣніи азота: соединеніе кислорода съ азотомъ реакція не экзотермическая, какъ обыкновенное горѣніе, но эндотермическая, требующая, какъ мы видѣли, затраты значительнаго количества тепла. Условія для образованія окиси азота въ пламени хуже, чѣмъ въ искрѣ, такъ какъ здѣсь нѣтъ внезапнаго перехода отъ очень высокой температуры къ низкой; температура пламени измѣняется постепенно отъ высокой къ низкой, и потому здѣсь нельзя ожидать образованія большихъ количествъ окиси азота.

Первый заводъ для приготовленія азотной кислоты изъ воздуха при помощи электричества былъ основанъ въ 1902 году американской компаніей «The atmospheric products company», съ капиталомъ 1000000 долларовъ; она пользовалась для полученія электричества водяной силой Ніагарскаго водопада. Здѣсь примѣнялся, для воспроизведенія возможно большаго числа разрядовъ, вращающійся электродъ, при помощи котораго получалось въ минуту до 414000 электрическихъ дугъ, немедленно послѣ возникновенія перерывавшихся. Хотя у завода этого былъ хорошій выходъ азотной кислоты, въ маѣ 1904 года его пришлось закрыть—расходы по эксплуатаціи не упались цѣнностью получаемыхъ продуктовъ.

Въ маѣ 1905 въ Норвегіи, въ Нотодденѣ, открылся заводъ акціонернаго общества Actieselskabet det Norske Kvaelstof Compagni для приготовленія азотной кислоты изъ воздуха и азотнокальціевой соли, ставшійся достаточно выгоднымъ съ экономической стороны. При устройствѣ этого завода особенно дѣятельное участіе приняли профессоръ физики университета въ Христіаніи Хр. Виркеландъ и инженеръ С. Эйде, примѣнившие въ широкихъ размѣрахъ на практикѣ изслѣдованія Виркеланда.

Главный интересъ ихъ установки заключается въ полученіи электрическаго пламени высокаго напряженія (употребляется переменный токъ въ 50 періодовъ въ секунду) въ магнитномъ полѣ, образуемомъ полюсами



сильнаго электромагнита. Для этого концы электродовъ (состоящихъ изъ мѣдныхъ трубъ 15 мм. діаметра, все время охлаждаемыхъ водою) помѣщены между полюсами магнита: пламя все время раздувается и получается въ видѣ диска, размѣры котораго зависятъ отъ количества примѣняемой энергіи. Положительная и отрицательная дуги имѣютъ противоположное направленіе, такъ что получается рядъ очень быстро смѣняющихся разрядовъ. Такое пламя помѣщается по среди печи, имѣющей дискообразную форму, въ узкомъ пространствѣ (5 — 15 сант. шириною); боковыя стѣнки печи составлены изъ стальной рамы, служащей электромагнитомъ, и внутри выложены огнеупорнымъ кирпичемъ и шамотовой набойкой; эта кладка имѣетъ рядъ каналовъ, черезъ которые входитъ воздухъ. Такое устройство является вполне целесообразнымъ, такъ какъ съ одной стороны воздухъ прогревается уже прежде, чѣмъ достигнетъ электрическаго пламени до  $600^{\circ}$  —  $700^{\circ}$ , — а съ другой стороны постепенно входящій холодный воздухъ все время охлаждаетъ огнеупорный кирпичъ, что дѣйствуетъ очень благотворно на продолжительность жизни кладки: несмотря на чрезвычайно высокую температуру дуги, огнеупорную кладку приходится, при непрерывномъ дѣйствіи печи, мѣнять не болѣе двухъ разъ въ годъ. Прошедшій черезъ электрическое пламя воздухъ выходитъ затѣмъ черезъ отверстія, расположенныя по окружности печи.

Въ настоящіе время въ Нотодденѣ работаютъ три печи, на 500 киловаттовъ; черезъ нихъ пропускается каждую минуту 75000 литровъ воздуха. Уходъ за этими печами очень назначителенъ; нерѣдки случаи, когда печь работаетъ по нѣскольку дней не требуя никакого вниманія. Характерный шумъ, свойственный электрическому пламени, сразу указываетъ опытному мастеру, все ли въ порядкѣ.

Выходящій изъ печи воздухъ имѣетъ нѣсколько болѣе 1% окиси азота. Въ этомъ заключается одно изъ затрудненій при добываніи азотной кислоты: какъ извѣстно поглощеніе идетъ вообще тѣмъ хуже, чѣмъ меньше поглощаемого газа имѣется въ газовой смѣси. По выходѣ изъ печи горячіе газы проходятъ черезъ паровой котель, въ которомъ нагреваютъ воду: паръ идетъ въ дѣло при дальнѣйшемъ производствѣ, именно для вытѣсненія растворовъ азотнокальціевой соли. Въ новой фабрикѣ, нынѣ строящейся, горячіе газы будутъ прямо идти въ выпарители, гдѣ сгущается растворъ азотнокальціевой соли. Охладившись здѣсь до  $200^{\circ}$ , въ особомъ аппаратѣ, состоящемъ изъ двухъ окислительныхъ камеръ, подробно пока не описанномъ, окись азота соединяется съ кислородомъ воздуха, даетъ двуокись, которая поглощается далѣе холодною водою.

Поглощеніе производится въ башняхъ, размѣщенныхъ въ двухъ рядахъ, по пяти въ каждомъ, и имѣющихъ 10 метровъ высоты при 4 квадратныхъ метрахъ сѣченія. Двѣ башни каждой серіи гранитныя, двѣ башни — песчанниковыя, наполнены кварцемъ; навстрѣчу газамъ въ четвертой башнѣ течетъ чистая вода (она разбрызгивается особымъ приспособленіемъ равномерно), имѣющая по выходѣ около 5%  $\text{HNO}_3$ . Эта слабая кислота поднимается затѣмъ въ третью башню, потомъ, по выходѣ изъ нея съ содержаниемъ 15%  $\text{HNO}_3$ , поднимается во вторую и затѣмъ, съ крѣпостью около 25%, въ первую, откуда получается кислота крѣпостью въ 50%. Въ первую башню, поступаютъ газы, прошедшіе черезъ 4 предыдущихъ



башни; въ ней по битому кирпичу и щебню течетъ известковое молоко, поглощающее оставшіеся окислы азота. Общее поглощеніе всѣхъ окисловъ азота достигаетъ до 95% всего количества ихъ; каждый кубическій метръ башень поглощаетъ 3,3 кило  $\text{HNO}_3$  въ 24 часа <sup>1)</sup>. Получается при этомъ, кромѣ не вступившей въ реакціи извести, смѣсь азотисто- и азотнокальціевой солей. Въ особыхъ гранитныхъ бассейнахъ къ этой смѣси прибавляется часть полученной въ первой башнѣ 50%-ной азотной кислоты: она разлагаетъ азотистокальціевую соль и выдѣляющіеся окислы снова идутъ въ производство.

Известковый растворъ, съ остальной частью азотной кислоты передается затѣтъ въ гранитные чаны съ известнякомъ; здѣсь получается нейтральная азотнокальціевая соль. Растворъ ея подвергается выпариванію въ желѣзныхъ выпарителяхъ при помощи пара изъ пароваго котла, пока температура раствора не повысится до  $145^\circ$ , отвѣчающаго содержанію 75—80%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : онъ выливается въ желѣзные цилиндры (емкостью 200 литровъ) и застываетъ въ нихъ; въ такомъ видѣ азотнокальціевая соль оставляетъ фабрику. Главная цѣль, на которую рассчитана фабрика — доставлять дешевое азотистое удобреніе. Примѣнить для этого среднюю соль неудобно, такъ какъ она чрезвычайно гигроскопична; поэтому наибольшая часть вырабатывается въ видѣ основной азотнокальціевой соли [содержащей около 75%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ], почти совершенно не гигроскопической. Опыты, производимые на сельскохозяйственныхъ станціяхъ, показываютъ, что удобреніе это особенно примѣнимо для песчаныхъ почвъ и не уступаетъ чилийской селитрѣ. На Нотоденскомъ заводѣ въ годъ на киловаттъ получается 500—600 килограммовъ  $\text{HNO}_3$ .

Теперь Виркеландъ и Эйде строятъ новый заводъ на 30.000 лошадиныхъ силъ; печи будутъ очень значительной величины—750-800 киловаттовъ каждая, стоимостью около 10.000 рублей. Компанія азота владѣетъ четырьмя водопадами въ разныхъ мѣстностяхъ Норвегіи, могущими дать всего до 220.000 киловаттовъ. Несомнѣнно, что коммерческая сторона этого дѣла поставлена хорошо и даетъ возможность извлекать большую выгоду: продажная стоимость тонны азотнокальціевой соли на мѣстѣ около 80 рублей, а расхода на тонну около 40 рублей. Главную роль, конечно, играетъ дешевизна водяной энергіи.

Мы познакомились съ двумя главными способами электрохимической утилизациі азота воздуха. Оба способа позволяютъ работать безъ убытка уже теперь; нѣтъ сомнѣній, что черезъ нѣсколько лѣтъ производство значительно улучшится и удешевится—нельзя забывать, что фабрикація азотной кислоты изъ воздуха насчитываетъ лишь какіе-нибудь 3—4 года. Поэтому можно предсказать самую блестящую будущность этой отрасли

<sup>1)</sup> Кромѣ воды предлагалось въ технику поглощать окислы азота крѣпкой серной кислотой. Она поглощаетъ ихъ скорѣе и полнѣе воды, но стоимость такого способа гораздо выше.

промышленности: въ качествѣ удобренія какъ азотнокальціевая соль, такъ и кальційцианамидъ оказались превосходными, и потребление ихъ для сельскохозяйственныхъ надобностей несомнѣнно будетъ увеличиваться изъ года въ годъ въ гигантскихъ размѣрахъ.

Далѣе большой сбытъ будетъ имѣть сама азотная кислота, которая пока не готовится на заводахъ: потребление ея въ Европѣ—главнымъ образомъ на военныя цѣли—достигаетъ 200.000 тоннъ въ годъ. Техника вѣроятно сравнительно скоро справится съ задачей приготовленія азотной кислоты любой крѣпости изъ окисловъ азота, получающихся въ электрическихъ печахъ.

Необходимо также обратить вниманіе и на легкость полученія азотистокислыхъ солей, потребляющихся, какъ извѣстно, въ большихъ количествахъ красильной техникой; масса другихъ продуктовъ, имѣющихъ начало въ азотной кислотѣ, будетъ вѣроятно, при дешевой азотной кислотѣ, производиться въ большихъ размѣрахъ, чѣмъ нынѣ; слозомъ новое техническое производство дастъ несомнѣнно побудительный толчекъ многимъ другимъ отраслямъ химической промышленности. Между прочимъ также на первомъ планѣ стоитъ выработка дешевой электрической энергіи, безъ которой невозможно выгодно активировать азотъ: въ этомъ направленіи сдѣланы уже весьма интересные шаги, о которыхъ я здѣсь распространяться не буду.

Главнѣйшія статьи касающіяся полученія азотистыхъ соединений изъ атмосфернаго азота.

M. Berthelot. Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments à la température ordinaire. Ann. chim. phys. [8] **9**, 145—163 (октябрь 1906).

Ph. A. Guye. The electrochemical problem of the fixation of nitrogen. Journal of the society of chemical industry, **25**, 567—578 (1906).

Max Bodenstein. Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft. Zeit. angew. Chemie. **19**, 14—21 (1906).

O. N. Witt. Ueber die Nutzbarmachung des Stickstoffs. Chemiker Zeitung. **29**, 1261—1264 (1905).

A. Frank. Utilisation directe de l'azote atmosphérique pour la production des matières fertilisantes et des autres produits chimiques. Revue générale de chimie pure et appliquée. **9**, 244—250 (1906).

W. Nernst. Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. **1904**, 261—276.

W. Muthmann und H. Hofer. Ueber die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der electrischen Flamme. Berl. Ber. **36**, 438 (1903).

Joh. Brode. Ueber die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle a. S. (1905). Также часть этой статьи въ Zeit. f. Electrochemie **11**, 752 (1905).

W. Nernst. Ueber die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. Zeit. anorg. Chemie. **49**, 213—228 (1906).

K. Jellinek. Ueber Zersetzungsgeschwindigkeit von Stikoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur. Zeit. anorg. Chemie **49**, 229—276 (1906).

Kr. Birkeland. Ueber die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffes im elektrischen Bogen. Electrochemische Technik, **4**, 333—343 (September 1906).

Сосновка, октябрь 1906 года.





# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

КЪ XXXVIII ТОМУ.

## I. ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Знакъ (2) означаетъ стран. втораго отдѣла; цифра безъ этого знака означаетъ стран. перваго отдѣла.

**А**лександровъ, А. см. Тищенко, В. Е.  
**Алексѣевъ**, Д. А. О періодическихъ явленіяхъ при кристаллизаци 1120.  
**Антоновъ**, Г. Н. О поверхностномъ натяженіи въ критической области растворовъ 1258.  
**Антоновъ**, Г. Н. и Малышевъ, Б. В. О процессахъ, наблюдаемыхъ при раствореніи мѣди или ея окиси въ ждкомъ кали 884.  
**Арбузовъ**, А. Е. О строеніи фосфористой кислоты и ея производныхъ. I. Историческій очеркъ 161. II. О полученіи эфировъ фосфористой кислоты типа  $P(OR)_3$  187. III. О соединеніяхъ производныхъ трехатомнаго фосфора съ одногаловдными солями мѣди 293. IV. Изомеризація и переходъ соединеній трехатомнаго фосфора въ соединенія пятиатомнаго 687.

**Бевадь**, И. И. Симметричныя третичныя  $\alpha$ -динитропарафины 799.  
**Бейльштейнъ**, О. О. некрологъ 1278.  
**Бекетовъ**, Н. Н. Некрологъ Бейльштейна 1278.  
**Бертело**, М. Недокисъ углерода (2) 112.  
**Богускій**, І. Ю. О дибензилнафталинѣ 1110.  
**Боргманъ**, И. И. см. Фаворскій, А. Е.  
**Бѣлинъ**, Н. Т. Висимо-уткинскій термолуминесцирующій известнякъ 1240.

**Вантъ-Гоффъ**, І. Отношеніе физической химіи къ физикѣ и химіи (2) 3.  
**Вагнеръ**, Е. Е. младшій, некрологъ 280.

**Веймарнъ**, П. П. Приборъ для опредѣленія растворимости твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ 228. Коллоидальное состояніе какъ общее свойство вещества 263, 624. Структура коллоидальныхъ пленокъ и осадковъ; твердые коллоиды 466. Кристаллизационная способность веществъ 933. Положеніе такъ называемыхъ коллоидальныхъ веществъ въ области растворовъ; взаимная растворимость твердыхъ жидкостей 938. О природѣ такъ наз. аморфныхъ осадковъ 1087. Пересыщеніе какъ основная причина коллоидальнаго состоянія 1088. Механизмъ растворенія такъ называемыхъ коллоидальныхъ простыхъ тѣлъ 1089. Самостоятельность коллоидальнаго и аморфнаго состояній 1399. Переходъ кристаллическихъ веществъ въ твердыя жидкости 1401.

**Вишняковъ**, М. Н. см. Тищенко, В. Е.  
**Волхонскій**, Е. Д. Матеріалы къ изученію химическихъ равновѣсій въ растворахъ 922.

**Вольфъ**, Б. см. Дильсъ, О.

**Вормсъ**, В. В. Альбумины бѣлка индошечьихъ яицъ 597.

**Воронковъ**, М. П. см. Тищенко, В. Е.

**Гольдсобель**, Г. Л. О 9. 12 дикетостеариновой кислотѣ 900. О такъ называемой пирроловой реакціи 901. О строеніи кислотъ высыхающихъ маселъ 904.

**Горбенко**, В. М. О чистомъ іодѣ 1054.

**Григорьевъ**, А. А. см. Тищенко, В. Е.

Григорьевъ, Г. Н. см. Тищенко, В. Е.  
 Гужовъ, М. см. Тищенко, В. Е.  
 Гулевичъ, В. С. О значеніи систематическаго изученія аминокислотъ предѣльнаго ряда 1096. О тождествѣ инголина и карнозина 1413.  
 Гутта, И. Ф. см. Зелинскій, Н. Д.

Дементьевъ, К. Определеніе составныхъ частей гидравлическихъ цементовъ титрованіемъ 1082.  
 Диксонъ Г. В. О волнахъ взрыва (2) 10, (2) 17.  
 Дильсъ, О. и Вольфъ. Б. Недокисъ углерода (2) 105.  
 Добросердовъ, Д. К. О составѣ и свойствахъ гидрата бромноватоалюминіевой соли 1398.  
 Долголенко, В. И. О нижней критической температурѣ растворимости жидкостей 1174.  
 Думанскій, В. А. Коллоидальная гидроксидъ желѣза 595.

Егоровъ, И. В. Объ этоксиундециленовой кислотѣ 1093. О линолевой кислотѣ 1095.  
 Ельчаниновъ, Е. А. Г. Клдѣшвили, некрологъ 281.

Жемчужный, С. Ф. Сплавы цинка и сурьмы 17. О сплавахъ магнія и серебра 33. Сплавы хлористыхъ солей щелочныхъ металловъ 248. Сплавы хлористаго калия съ хромо- и двухромовокалиевой солями и хлористымъ серебромъ 1135. См. Н. С. Курнаковъ.  
 Жемчужный, С. Ф., Уразовъ Г. Г. и Рыковскій, А. Е. Сплавы марганца съ мѣдью и никкелемъ 1050.  
 Жуковский, Г. Ю. см. Курнаковъ, Н. С.  
 Жуковъ, И. И. О новомъ вольтметрѣ 460. Анодное раствореніе мѣди и ртути 1253.

Залькиндъ, Ю. С. Дѣйствіе магнія на бромизомасляный эфиръ 97. О дѣйствіи магнія на спирты 666. Обзоръ работъ по радиоактивнымъ веществамъ (2) 115.  
 Захаріасъ, П. и Куриловъ, В. Важнѣйшіе вопросы въ химіи коллоидовъ (2) 165.  
 Здзитовецкій, В. С. см. Ипатьевъ, В. Н.  
 Зелинскій, Н. Д. Полученіе адипиновой кислоты окисленіемъ циклогексанола 472. О пропилгетаметилена 473. О циклическихъ алдегидахъ общей формулы  $C_nH_{2n-1}COH$  и производныхъ ихъ 929. Оглицоль  $C_{10}H_{22}O_2$  931. О кис-

ломъ эфирѣ адипиновой кислоты 931. О новыхъ представителяхъ пентаметиленовыхъ углеводородовъ 1288. О природѣ углеводорода изъ диметилциклогексанола 1291.  
 Зелинскій, Н. Д. и Гутта, И. Ф. Изомерные метилциклогексены 476. Метилциклогексанкарбоновая кислота 477. Объ изомеризаціи метиленициклогексана въ третичный метилциклогексанъ 1062. Данныя по изомеризаціи непредѣльныхъ циклическихъ углеводородовъ 1289. Изомеризація въ ряду диметилциклогексеновъ 1403.  
 Зелинскій, Н. Д. и Стадниковъ, Г. Реакція гидразина и синильной кислоты на циклическіе кетоны 475. О простомъ общемъ методѣ синтеза  $\alpha$  амидокислотъ 722.  
 Zubovъ, П. В. О примѣненіи электролитическаго кислорода для калориметрической бомбы Бертело 1123.

Ильинъ, Л. Ф. О дигалловой кислотѣ Шиффа 921.  
 Ипатьевъ, В. Н. Каталитическія реакціи при высокихъ температурахъ и давленіяхъ. X. Вліяніе давленія на ходъ катализа 63. XI. Возстановительный катализъ 75. XII. Дегидратация подъ вліяніемъ катализатора глинозема 92. Возстановительный катализъ 1180. Возстановительный катализъ въ присутствіи окиси никкеля 1182.  
 Ипатьевъ, В. Н. и Здзитовецкій, В. С. О каталитическомъ изомерномъ превращеніи бутиленовъ 1178.

Иоцичъ, Ж. И. полученіе цинкмоноклиловъ и синтезы съ ними 251. Мономангніацетиленъ и синтезы при помощи его 252. Синтезы при помощи ацетиленъ и диацетиленмагніевыхъ соединений 656. Дѣйствіе броммагніифенилацетилена на несим. дихлорэтиловый эфиръ: синтезъ фенилацетиленомонохлорэтилового эфира 920 Дѣйствіе кислорода на броммагніифенилацетиленъ 921. Полученіе галоидмагніацетиленовъ и синтезы съ ними 1040. Дѣйствіе цинковыхъ стружекъ на спиртовый растворъ уксуснаго эфира хлоральфенилацетилена 1041.

Калининъ, М. Н. Броммагніизопропилацетиленъ и синтезы съ нимъ 1042.  
 Калишевъ, А. П. Синтезъ гексаметилтриметиленгликола 464.



Каневскій, Я. см. Сапожниковъ, А. В.  
Канчевъ, В. см. Петренко-Критченко,  
П. И.

Кижнеръ, Н. М. Азины ментона 463.  
Возстановленіе азина метилциклоге-  
ксанона 463.

Клдіашвили, А. Г. Некрологъ 281.

Коноваловъ, Д. П. Обь измѣненіи упру-  
гости пара при раствореніи 1173. О  
вліяніи химической природы тѣла на  
измѣненіи упругости пара растворовъ  
1282. Къ теоріи оксонія 1283. О влія-  
ніи растворителя на предѣлъ и ско-  
рость реакціи 1396.

Коноваловъ, М. И. Нитрующее дѣйстви-  
е азотной кислоты на углеводороды  
предѣльные. Нитрование углеводоро-  
довъ съ двумя изопропилами, II, 109;  
III, 124; IV, 949. Изслѣдованія въ об-  
ласти азотистыхъ соединений ряда  
ментана 449. Дѣйствіе разведенной  
азотной кислоты на галоидныя со-  
единенія, III, 607. О нѣкоторыхъ  
производныхъ дегидрокамфениловой  
кислоты 718.

Коноваловъ, М. И., Миллеръ, К. и  
Тимченко. Синтезъ спиртовъ съ по-  
мощью магніорганическихъ соеди-  
неній 447.

Константиновъ, Н. С. см. Курнаковъ, Н. С.  
Красовскій, Н. Жарное масло съмыа  
ягодъ крушины 144.

Креббахъ, В. В. Обь аминокислотъ  
въ кислотахъ 1096.

Кримбергъ, Р. П. Экстрактивные ве-  
щества мышечной ткани 1096. Со-  
единенія карнитина 1412.

Кузнецовъ, А. Н. см. Курнаковъ Н. С.  
Кузнецовъ, М. И. Разложеніе газо-  
образныхъ углеводородовъ металлами  
12. Новый эксикаторъ для высуши-  
ванія газовъ 453.

Куриловъ, В. В. О переходѣ отъ кри-  
сталлическихъ къ коллоидальнымъ  
тѣламъ 820. См. Захаріесъ, П. Д.

Курнаковъ, Н. С. и Жемчужный, С. Ф.  
Изоморфизмъ соединенийъ калія и  
натрія 49. О сплавахъ мѣди съ ник-  
келемъ 894. Неопредѣленные соеди-  
ненія талліа съ висмутомъ 898. Изо-  
морфныя смѣшенія мѣди и золота;  
электропроводность твердыхъ метал-  
лическихъ растворовъ 1048.

Курнаковъ, Н. С. и Жуковский, Г. Ю.  
Меркуриды цезія и рубидія 1216.

Курнаковъ, Н. С. и Константиновъ,  
Н. С. О соединеніяхъ желѣза съ  
сурьмой 461.

Курнаковъ, Н. С. и Кузнецовъ, А. Н.  
О кадмидахъ натрія 809.

Курнаковъ, Н. С. и Пушинъ, Н. А. О  
твердыхъ растворахъ свинца съ та-  
лліемъ и индіемъ 896. Сплавы свинца  
съ талліемъ и индіемъ 1146.

Курсановъ, Н. И. О нѣкоторыхъ про-  
изводныхъ фенилциклогексана 1295.  
Фенилированные нафтенны 1304.

Кучеровъ, Л. М. Синтезы при помощи  
броммагніаллилена 1176.

**Л**идовъ, А. П. Существованіе двухъ  
изомеровъ хлористаго ціана 1058.  
Объемное опредѣленіе водорода въ  
менеральныхъ и органическихъ веще-  
ствахъ 1405.

**М**азуревичъ, И. этилтолиэтиленмо-  
лочная кислота 1403.

Маковецкій, А. Упрощенный ходъ ана-  
лиза металловъ первой группы съ  
магніемъ 769.

Малышевъ, Б. В. см. Антоновъ, Г. Н.  
Мельдола, Р. Живой организмъ какъ  
химическій агентъ; обзоръніе вопро-  
совъ фотосинтеза въ растеніяхъ (2) 145.

Меншуткинъ, Б. Н. Обь эфирахъ  
галоидныхъ соединенийъ магнія. VI.  
Соединенія бромистаго магнія съ  
производными кислотъ 3. VII. О  
соединеніяхъ бромистаго и іодистаго  
магнія съ нѣкоторыми производ-  
ными мочевины 4. Обь одноэфиратѣ  
бромистаго магнія и растворимости  
его въ эфирѣ 554. О нѣкоторыхъ  
молекулярныхъ соединеніяхъ хлор-  
истаго кальція 1010. О молеку-  
лярныхъ соединеніяхъ бромистаго и  
іодистаго магнія 1039. О раствори-  
мости молекулярныхъ соединеній бро-  
мистаго и іодистаго магнія 1171. Со-  
единенія бромистаго и іодистаго маг-  
нія съ аниномомъ и фенилгидразиномъ  
1229. Соединенія бромистаго и іодиста-  
го магнія съ апеталями, алдегидами и  
кетонами 1317. Дѣйствіе однооснов-  
ныхъ кислотъ на эфиры; соедине-  
нія бромистаго и іодистаго магнія съ  
этими кислотами 1335. Соединеніе  
эфира съ бромистымъ алюминіемъ  
1398. О полученіи соединеній азота  
изъ воздуха (2) 175.

Меншуткинъ, Н. А. Вліяніе катали-  
заторовъ на образованіе анилидовъ  
285. О скорости химическихъ пре-  
вращеній въ полиметиленовыхъ ря-  
дахъ 980.

Миллеръ, К. см. Коноваловъ, М. И.

**Н**астюковъ, А. М. Конденсація аро-  
матическихъ углеводовъ съ угле-

водами, съ целлюлозой и глюкозой 478.

**О**рловъ, Е. И. Объ изомерномъ діазо-амидобензолѣ 587. Конденсація ацетоуксуснаго эфира и формалина въ присутствіи ѣдкаго натра 1200. Лодированіе феноловъ въ присутствіи бургь; псевдоіодозіодбензолъ 1204. Конденсація оксикислотъ и формальдегида подъ вліяніемъ пикриновой кислоты 1211.

**О**рловъ, Н. А. Полученіе соединений празеодимія 1055. О нѣкоторыхъ соединенияхъ церія 1056.

**О**сендовскій, А. М. Плъсневые грибы, культивируемые въ Японіи и Китаѣ 1070. Глидеринъ какъ растворитель 1071. Вращеніе нѣкоторыхъ эфирныхъ маселъ дальняго востока 1073. Гидрологія нашего дальняго востока 1074. Показатели преломленія маселъ и жировъ дальняго востока 1079. Извлеченіе сыры изъ рудъ по Дюбрейлю 1080. Японскій Metalpasta 1080. Японскій юдъ 1081. Каталитическія реакціи 1402. Испытаніе жировъ дальняго востока 1402.

**О**стромысленскій, И. Къ бензольной проблемѣ 1351. Органическіе растворители углерода 1412.

**П**авловъ, П. Н. О равновѣсіи между жидкой и кристаллической фазами 319.

**П**етренко, Г. И. О сплавахъ серебра съ талліемъ, висмутомъ, сурьюмо, свинцомъ и оловомъ 670.

**П**етренко-Критченко, П. И. Вліяніе циклической связи на реакціонную способность 1397

**П**етренко-Критченко, П. И. и Канчевъ, В. О скорости образованія кетоксимовъ 773.

**П**етренко-Критченко П. И. и Цоневъ, Н. Конденсація ацетондикарбоновыхъ эфировъ съ бензалдегидомъ 551.

**П**лотниковъ, В. А. Изслѣдованіе электропроводности неводныхъ растворовъ. VI. Бромъ и эфиръ 1097. О соединеніи бромистаго алюминія съ эфиромъ 1398

**П**огоржельскій, З. А. Замѣтка по поводу статьи К. Гарріеса о дѣйствіи озона на органическія соединенія 471. Удобный способъ полученія изобутенола 686.

**П**одкопаевъ, Н. И. О сплавахъ кобальта съ сурьюмою 463.

**П**оповъ, М. Н. Комплексы аминныхъ

магнійорганическихъ соединеній съ первичными аминами 681.

**П**оповъ, С. Ф. О распаденіи іодоформа и хлороформа въ растительныхъ маслахъ 1114.

**П**орай-Кошицъ, А. Е. О пигментныхъ свойствахъ метинаммоніевыхъ соединеній 1283.

**П**ушинъ, Н. А. Электродвижущая сила и природа металлическихъ комбинацій 659. Количественное отдѣленіе олова отъ марганца, желѣза и хрома электролизомъ 764. Потенціалъ и природа сплавовъ 942. См. Курнаковъ, Н. С.

**Р**акузинъ, М. А. Косвенное опредѣленіе воды въ маслахъ, жирахъ, воскахъ 676. Оптический феноменъ Тиндалля и его значеніе для микроскопіи и геологіи нефти 790. Оптическое изслѣдованіе Галиційскихъ нефтей 1087. О содержаніи холестерина въ жирахъ и нефтяхъ и о вытекающей отсюда генетической связи между ними 1129. Оптическое изслѣдованіе нефтей Ферганскихъ, Святого острова и Берекейской 1183. Оптическія свойства животныхъ жировъ 1266. Оптическое изслѣдованіе румынскихъ нефтей 1293.

**Р**еформатскій, С. Н. Къ вопросу о способности метоксильной и этоксильной группъ къ замѣщенію радикалами 677. См. Цельтнеръ, I.

**Р**озенкранцъ, К. В. Беззолный бѣлокъ 2.

**Р**отарскій, Т. Ф. Такъ называемыя кристаллическижидкія и обыкновенныя азокисоединенія 932. См. Ротинянцъ Л. А.

**Р**отинянцъ, Л. и Ротарскій, Т. Термическое изслѣдованіе одной анизотропной жидкости 782.

**Р**ыковскій, А. Е. см. Жемчужный С. Ф.

**С**абанѣевъ, А. П. Поправки, касающіяся литературы о коллоидахъ 141. О коллоидахъ и ультрамикроскопіи 763. Садиновъ, В. С. Изслѣдованіе животныхъ клеевыхъ веществъ. IV. Отношеніе къ солянымъ растворамъ и кислотѣ 234.

**С**апожниковъ, А. В. Разложеніе нитроклѣтчатки при температурахъ ниже воспламененія 1186. Къ теоріи нитраціи клѣтчатки 1192.

**С**апожниковъ, А. В. и Каневскій, Я. О твердости сплавовъ свинца и олова 246.



Сидоренко, К. Дѣйствіе азотистой кислоты на изобутиленъ 955.  
 Славяновъ, А. Н. О гексаметилтриметилэтиленгликолѣ 465.  
 Смирновъ, В. И. О разслаиваніи жидкостей 5. Распределеніе хлорнаго олова между водою и ксилоломъ 1243.  
 Соковинъ, Н. Н. Изомерныя превращенія бромистыхъ пропиленовъ и бутиленовъ подъ вліяніемъ высокихъ температуръ 917. О реакціи порошковатаго ѣдкаго кали съ ацетиленовыми углеводородами 918.  
 Солонина, В. А. Дѣйствіе вторичныхъ аминовъ на двубромопроизводныя 1284. Разложеніе азотистоокислыхъ солей третичныхъ аминовъ 1286. Разложеніе хлористоводородныхъ солей и гидратовъ окисей четвертичныхъ аммоніевъ 1287.  
 Сперанскій, Н. А. Дѣйствіе трехсѣрнастаго фосфора на ментонъ 1346.  
 Стадниковъ, Г. Л. О мѣданныхъ соляхъ фениламиноуксусной кислоты 943. См. Зелинскій, Н. Д.  
 Степановъ, Н. И. Сплавы магнія съ никкелемъ 942.  
 Сумъ, Н. Н. см. Тищенко, В. Е.

**Т**анатаръ, С. М. Атомность и атомный вѣсъ бериллія 850.  
 Тимченко см. Коноваловъ, М. И.  
 Тихвинскій, М. М. Гидроазины 615.  
 Тихомировъ, В. И. Системы изъ воды, сулемы и хлористаго калия 1397.  
 Тищенко, В. Е. О дѣйствіи алкоголятовъ алюминія на алдегиды. Сложноэфирная конденсація какъ новый видъ уплотненія алдегидовъ 355. Литература 355; дѣйствіе алкоголятовъ на алдегиды 382, 482.  
 Тищенко, В. Е. и Александровъ, А. Дѣйствіе этилата алюминія на энантолъ 508.  
 Тищенко, В. Е. и Вишняковъ, М. Н. Дѣйствіе этилата алюминія на бромизомасляный алдегидъ 511.  
 Тищенко, В. Е. и Воронковъ, М. П. Дѣйствіе амальгамы магнія на уксусный алдегидъ 547.  
 Тищенко, В. Е. и Григорьевъ, А. А. Дѣйствіе этилата алюминія на хлораль и бромаль 511.  
 Тищенко, В. Е. и Григорьевъ, Г. Н. Дѣйствіе амальгамы магнія на изомасляный алдегидъ 540.  
 Тищенко, В. Е. и Гужовъ, М. Дѣйствіе этилата алюминія на орто- и паранитробензойные алдегиды 515.

Тищенко, В. Е. и Сумъ, Н. Н. Дѣйствіе этилата алюминія на метанитробензойный алдегидъ 513.

Трефилевъ, И. А. Образованіе тетрагидрохинондикарбонового эфира 343. О строеніи метроновой кислоты 348.  
 Трехцинскій, Р. М. Полученіе хлороформа при помощи электролиза 734.

**У**разовъ, Г. Г. см. Жемчужный, С. Ф.  
 Ушаковъ, А. Дѣйствіе перекиси водорода на дифениламинъ въ сѣрно-кисломъ растворѣ 959.

**Ф**аворскій, А. Е. О диэтиленовомъ эфирѣ, полномъ, простомъ эфирѣ этиленгликоля; къ вопросу о превращеніи этиленгликоля въ уксусный алдегидъ 741. Къ реакціи пятихлористаго фосфора на жирные кетоны 757. Объ особенностяхъ въ отношеніяхъ магнійхлортретичныхъ алкиловъ при синтезахъ спиртовъ по Гриньяру 759. Соединенія оксоніеваго типа жирныхъ спиртовъ съ галогеноводородами 760. Объ изомерномъ превращеніи между метиленциклогексаномъ и метилциклогексаномъ подъ вліяніемъ іодистоводороднаго хинолина 912. Объ обратимыхъ изомерныхъ процессахъ при нагреваніи бромгидриновъ одноатомныхъ и двуатомныхъ спиртовъ 914.

Фаворскій, А. Е. и Боргманъ, И. И. О метиленциклогексанахъ 477.

Фишеръ, Э. Изслѣдованія въ области аминокислотъ, полипептидовъ и протеиновъ (2) 35, (2) 71.

Фокинъ, С. А. Роль водородистыхъ металловъ въ реакціяхъ восстановленія; о составѣ жировъ и ворваней 419. Добавленіе къ этой статьѣ 855. Ферментативное расщепленіе жировъ 858.

Фрицманъ, Э. Х. Синтезъ и превращенія трихлорметилсилилкарбинола 1046.

**Х**аричковъ, К. В. Опредѣленіе амміака въ природныхъ водахъ и въ присутствіи въ нихъ метиламина 480. Объ искусственной нефти 878. Признаки полимеризаціи въ продуктахъ контактной реакціи Сабатье и Сандерена 880. Анализъ водъ изъ буровыхъ Грозненскаго бассейна 881. Отношеніе аминовъ къ реактиву Несслера 1067. Амины въ метеорныхъ водахъ 1078. О неорганическомъ азотѣ 1275. Случай окисленія первичнаго



жирнаго амина 1294. Раздѣленіе ароматическихъ углеводовъ дробнымъ осажденіемъ изъ растворовъ въ спиртѣ 1388. Къ химіи замѣщенныхъ меркураммоніевъ 1407. Качественное различіе аминовъ разнаго замѣщенія 1407. Качественная реакція на нафтену 1409.

**Ц**ельтнеръ, I. и Реформатскій, С. Н. Дѣйствіе магнія на эфиры бромокислотъ и на смѣсь этихъ эфировъ съ алдегидами 103.

Цоневъ, Н. см. Петренко-Критченко, П. И.

**Ч**елинцевъ, В. В. О новыхъ эфирахъ 258. О соединеніи магнійгаллоидалкиловъ съ третичными аминами 259. Новый рядъ эфирныхъ комплексовъ магнійорганическихъ соединений 579. Термохимическое изслѣдованіе разложенія водой магнійорганическихъ эфировъ 962. Термохимическое изслѣдованіе реакціи разложенія водою индивидуальныхъ смѣшанныхъ магнійорганическихъ соединений 971. Теплота образованія магнійорганическихъ соединений и реакціи образованія изъ галоидныхъ органическихъ соединений и магнія

975. Къ вопросу объ оксоніевыхъ соединеніяхъ 1096. Вліяніе радикаловъ на характеръ дополнительныхъ средствъ кислорода и азота 1412.

Чичибабинъ, А. Е. Замѣщеніе этоксила радикалами; синтезъ ацеталей алдегидокислотъ и этоксиакриловыхъ кислотъ 327. О кристаллическомъ соединеніи уксусной кислоты съ бромистымъ водородомъ 1104. О дифенилпиридилкарбинолѣ 1105. Объ этилпропениловомъ эфирѣ 1408.

Чугаевъ, Л. А. О кобальтаминнитритодиметилглюксиминѣ 7. О комплексныхъ соединеніяхъ  $\alpha$ -безонлпиридиноксима 7. О соотношеніи между химической природой аминовъ и способностью ихъ къ образованію комплексныхъ соединеній 9. Строеіне неорганическихъ соединеній по Вернеру 16. Памяти Е. Е. Вагнера младшаго 280. Біуретовая реакція 1083.

**Ш**имковъ, И. П. Объ аминомасляной и изомасляныхъ кислотахъ 1096. Шпирельманъ, Г. Объ аланинахъ 1096.

**Щ**ербина, Н. Моно- и диацетилдигидрофеназины 613.

## II. ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

**А**диининовая кислота, при окисленіи циклогексанола 472; кислый эфиръ 193. Азины: ментона 463; метилциклогексанола, восстановленіе 463. Азоксисоединенія, кристаллически жидкія и обыкновенныя 932. Азотистая кислота, д. на изобутиленъ 955; соли третичныхъ аминовъ, разложеніе 1286. Азотная кислота изъ воздуха (2) 178. Азотъ, неорганическій 1275; полученные соединенія изъ воздуха (2) 175; дополнительные валентности 1412. Активій (2) 129. Аланинъ, выдѣленіе и распознаваніе 2) 88; аланины 1096. Алдегидокислоты, ацетали ихъ 327. Алдегиды, восстановленіе катализомъ 75; д. магнія на смѣсь ихъ съ бромозэфирами 103; д. алкоголатовъ алюминія, сложноэфирная конденсація 355, 482; см. для конденсаціи отдѣльные алде-

гиды; галоидозамѣщенные, д. этилата алюминія 510; роль алдегидной группы и связаннаго съ ней радикала въ сложноэфирной конденсаціи 518; циклическіе и производныя 929.

Алкилированіе полиметиленовыхъ аминовъ 985.

Алкоголаты алюминія, д. на алдегиды 355; д. на формалдегидъ 389; д. этилата на бензойный алдегидъ 394; д. на уксусный алдегидъ 398; д. пропіоната на пропіоновый алдегидъ 482; д. изобутилата на изомасляный алдегидъ 490; для изоамилата на изовалеріановый алдегидъ 499; этилатъ, д. на энантолъ 508; на хлораль и бромаль 511; на  $\alpha$ -бромизомасляный алдегидъ 511; магнія, на формалдегидъ 391; д. на нитробензойный алдегидъ 513, 515; способность различныхъ алк. вызывать сложноэфирную конденсацію 20.

Алкоголяты хлористаго кальція 1010.  
Аллиленъ: броммагнійаллиленъ и синтезы съ нимъ 1176.

Алюминій, алкоголяты, д. на алдегиды 355; д. на формалдегидъ 389; д. этилата на бензалдегидъ 394; д. на укусный алдегидъ 398; д. пропіоната на пропіоновый алдегидъ 482; д. изобутилата на изомасляный алдегидъ 490; д. изоамилата на изовалеріановый алдегидъ 499; этилатъ, д. на энантолъ 508; этилатъ, д. на галоидзамѣщенные алдегиды 510; д. на нитробензойный алдегидъ 513, 515.

Алюминій, д. раскаленнаго на углеводороды 12; бромноватый, составъ гидрата 1398; бромистый, соединеніе съ эфиромъ 1398.

Альбуины бѣлка индюшечьихъ яицъ 597.

Альбумозы (2) 100.

Амалъгама магнія, д. на изомасляный алдегидъ 540; д. на укусный алдегидъ 547.

Амидокислоты см. аминокислоты.

Аминовалеріановая кислота, выдѣленіе и распознаваніе (2) 90.

Аминоизомасляная кислота, приготовленіе 726.

Аминокислоты, работы Э. Фишера (2) 37; диаминок. (2) 38; оксиаминок. (2) 40; производныя (2) 42; распознаваніе и раздѣленіе а-к. (2) 48; распознаваніе при гидролизѣ протеиновъ (2) 87. Общій методъ синтеза  $\alpha$ -аминокислотъ 722; систематическое изученіе 1096.

Аминомасляныя кислоты 1096.

Амины, соединенія съ бромистымъ магніемъ 5; химическая природа ихъ и способность къ образованію комплексныхъ соединеній 9; третичныя, соединенія съ магнійгалоидалкилами 259; первичныя, соединенія съ аминными магнійорганическими соединеніями 681; полиметиленовыя, скорость алкилированія 985; отношеніе къ реактиву Несслера 1067; въ метеорныхъ водахъ 1068; д. дибромидовъ 1284; разложеніе азотистокислыхъ солей третичныхъ 1286; окисленіе первичнаго жирнаго 1294; различнаго замѣщенія, качественное различеніе 1407.

Амміакаты, классификація 821; хлористаго цинка 824 и слѣд.

Амміакъ, опредѣленіе въ водѣ въ присутствіи метиламина 480; д. на хлористый цинкъ 824.

Аммоній, разложеніе хлористоводородныхъ солей и гидратовъ окисей 1287. Аморфное состояніе, сущность 624; универсальность 624; а. осадки 1087; самостоятельность 1399.

Анализъ: опредѣленіе амміака въ водѣ въ присутствіи метиламина 480; опредѣленіе воды въ жирахъ, воскахъ, маслахъ 676; отдѣленіе олова отъ марганца, желѣза и хрома 764; упрощенный ходъ а. первой группы металловъ въ присутствіи магнія 769; воды буровыхъ скважинъ Грозненскаго бассейна 881; отношеніе аминовъ къ реактиву Несслера 1067; воды рѣкъ и морей дальняго востока 1074; цементовъ титрованіемъ 1082; бюретовая реакція 1083; опредѣленіе холестерина въ жирахъ и нефтяхъ 1129; опредѣленіе воды въ жирахъ 1267; объемное опредѣленіе водорода 1405; реакціи на нафтенны 1409.

Анизолозоксифенетолъ, термическое изслѣдованіе 782.

Анилиды, образованіе подъ вліяніемъ катализаторовъ 285.

Анилинъ, соединенія съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ 1229.

Анодное раствореніе мѣди и ртути 919.

Аспарагиновая кислота, выдѣленіе, распознаваніе (2) 92.

Aspergillus oryzae 1070.

Атомность бериллія 850.

Атомный вѣсъ бериллія 850.

Ацетали, соед. бромистаго и іодистаго магнія 1328.

Ацетали алдегидокислотъ 327.

Ацетилдигидрофеназины 613.

Ацетиленистый магній, синтезы съ нимъ 252, 656; диацетиленмагнійорганическія соединенія, синтезы съ ними 656; галоидмагнійацетилены и синтезы съ ними 1040; броммагнійизопропилацетиленъ и синтезы съ нимъ 1042.

Ацетилены, д. фѣдкаго кали 918.

Ацетилированіе метатолуидина 285.

Ацетондикарбоновые эфиры, конденсація съ бензалдегидомъ 551.

Ацетонъ, соед. съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ 1320.

Ацетоукусный эфиръ и формалинъ, конденсація 1200.

**Б**ензалдегидъ, д. этилата алюминія 394; конденсація съ ацетондикарбоновымъ эфиромъ 551; соед. съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ 1317. Замѣщенные, конденсація съ хинал-



- диномъ 1281; съ метилакридиномъ 1282.
- Бензоилпиридиноксимъ, комплексныя соединенія 7.
- Бензолъ, строеніе 1351.
- Бензольная проблема 1351; попытка приложенія кристаллографическихъ данныхъ 1382.
- Берекей, нефть 1183.
- Бериллій, атомность, атомный вѣсъ, теплоемкость окиси 850.
- Биби-Эйбатъ, нефть 1405.
- Біуретовая реакція 1083.
- Бомба Бертело, электролитическій кислородъ для нея 1123.
- Бромаль, д. этилата алюминія 511.
- Бромгидрины одно-и двуатомныхъ спиртовъ, изомеризація при нагрѣваніи 914, 917.
- Бромизомалый алдегидъ, д. этилата алюминія 511.
- Бромизомасляный эфиръ, д. магнія 97.
- Бромистый водородъ, соединеніе съ уксусной кислотой 1104.
- Броммагнійаллиленъ и синтезы съ нимъ 1176.
- Броммагнійизопропилацетиленъ и синтезы съ нимъ 1042.
- Броммагнійфенилацетиленъ, д. кислорода 926; д. несимм. дихлорэфира 920.
- Бромнитроизобутанъ 610.
- Бромнотаталюминіевая соль, гидратъ 1398.
- Бромокислоты, д. на эфиры ихъ алдегидовъ и магнія 103.
- Бромпропионовый эфиръ, д. Zn и ортомуравьиного эфира 334.
- Бромуксусный эфиръ, д. цинкаи ортомуравьиного эфира 340.
- Бромюры спиртовъ, изомеризація при нагрѣваніи 914; изомеризація бромистыхъ пропиленовъ и бутиленовъ 917.
- Бромъ, соединеніе съ дивтиленовымъ эфиромъ 747.
- Буровыя скважины Грознаго, анализъ воды 881.
- Бутилены, бромистые, изомеризація при нагрѣваніи 917; б., каталитическое изомерное превращеніе 1178. См. также изобутиленъ.
- Бѣлокъ беззольный 2; индюшечьихъ яицъ 597.
- В**арьвы, волны (2) 10, (2) 17; опредѣленіе давленія (2) 13; скорость распространенія въ газахъ (2) 23; фотографическій анализъ пламени взрывовъ (2) 26; скорость звука въ пламени взрыва (2) 30; возникновеніе волны взрыва (2) 32.
- Висимо-Уткинскій термолуминесцирующій известнякъ 1240.
- Висмутъ, сплавы съ серебромъ 671; неопредѣленные соединенія съ таліемъ 898.
- Вода, опредѣленіе амміака въ присутствіи метиламина 480; опредѣленіе воды въ жирахъ, маслахъ, воскахъ 676; буровыхъ скважинъ Грознаго, анализъ 881; термохимія дѣйствія воды на эфиры магнійорганическихъ соединеній 962; на индивидуальныя магнійорганическія соединенія 971; радиоактивность (2) 133; метеорныя воды, амины ихъ 1068; рѣкъ и морей дальняго востока 1074; и ксилоль, опредѣленіе хлорнаго олова 1243; опредѣленіе въ жирахъ 1267; системы изъ воды, сулемы и хлористаго калия 1397.
- Водородистые металлы въ реакціи восстановленія 419, 855.
- Водородъ, перекись, д. на дифениламинъ 959; объемное опредѣленіе 1405.
- Воздухъ, радиоактивность (2) 132; приготовленіе азотной кислоты (2) 178.
- Возстановленіе, роль водородистыхъ металловъ 419, 855.
- Волны взрыва (2) 10, (2) 17, (2) 26, (2) 32.
- Волтметръ новый 460.
- Ворвани, составъ 419.
- Воски, опредѣленіе воды 676.
- Вращательная способность эфирныхъ маселъ дальняго востока 1073.
- Высыхающія масла, строеніе кислотъ 904.
- Г**азы: эксикаторъ для высушиванія 453; скорость распространенія взрывовъ (2) 23.
- Галиційскія нефти, оптическое изслѣдованіе 1087.
- Галоидоводороды, соединенія оксоніеваго типа съ спиртами 760.
- Гексагидробензиловый алдегидъ 930.
- Гексагидробензойный алдегидъ 930.
- Гексаметиленъ какъ среда для химическихъ реакцій 1007.
- Гексаметилтриметиленгликоль 464, 465.
- Геологія нефти и феноменъ Тиндала 790.
- Гидразинъ и HCN, д. на циклическіе кетоны 475.
- Гидразокислоты 475.
- Гидроазины 615.
- Гидрогенизація при катализѣ 1180.
- Гидрологія дальняго востока 1074.
- Гидроокись желѣза коллоидальная, приготовленіе въ присутствіи солей 595.
- Гликоколь (2) 87.



Гликоль  $C_{10}H_{22}O_2$  931.  
 Глиноземъ, дегидратация при катализѣ 92.  
 Глицеринъ какъ растворитель 1071.  
 Глутаминовая кислота, выдѣленіе, распознаваніе (2) 93. Глюкоза, конденсація съ ароматическими углеводородами 478.  
 Горѣніе, вліяніе водяного пара (2) 17.  
 Грибы плѣсневые Японіи и Китая 1070.  
 Грозный, буровыя скважины, анализъ воды 881.  
 Дегидратация при катализѣ 92.  
 Дегидрокамфениловая кислота, производныя 718.  
 Дибензилнафталинъ 1110.  
 Дибромиды, д. аминовъ 1284.  
 Дигалловая кислота Шиффа 921.  
 Дигидрофеназины, апетильныя производныя 613.  
 Диизоамиль, нитрованіе 124.  
 Диизобутиленъ 471.  
 Диизобутиль, нитрованіе 109.  
 Диизопропилацетиленкарбиноль 1045.  
 Диизопропилкарбиноль, соединенія съ галогидоводородами 769.  
 Дикетостеариновая кислота 900.  
 Диметилдиаминобутанъ 803.  
 Диметилфосфористая кислота 210.  
 Диметилциклогексаноль, углеводородъ изъ него 1291.  
 Диметилциклогексенъ, изомеризация 1403.  
 Динитрогексанъ 800.  
 Динитрооктанъ 806.  
 Динитропарафины третичныя 799.  
 Дифениламинъ, д. перекиси водорода 959.  
 Дифенилпиперидондикарбоновометиловый эфиръ и другіе 551.  
 Дифенилпиридилкарбиноль 1105.  
 Диффузія коллоидальныхъ растворовъ 624.  
 Дихлорэтиловый эфиръ, д. броммагній-фенилацетилена 920.  
 Диэтиленовый эфиръ 741; соединенія съ бромомъ, іодомъ, сѣрной и пикриновой кислотами 747.  
 Диэтилфосфористая кислота 196.  
 Диазоамидобензолъ изомерный 587.  
 Звукъ, скорость въ пламени взорванныхъ газовъ (2) 30.  
 Золото, сплавы съ мѣдью 1048.  
 Желѣзо, соединенія съ сурьмой 461; коллоидальная гидроокись, приготовленіе въ присутствіи солей 595; отдѣленіе отъ олова 764.

Живой организмъ какъ химическій агентъ (2) 145.  
 Жидкая и кристаллическая фазы, равновѣсіе 319.  
 Жидкости, разлаиваніе 5; отношеніе къ твердымъ тѣламъ 624; анизотропная ж., изслѣдованіе термическое 782; твердые, взаимная растворимость 938; растворимость, нижняя критическая температура 1174; твердые, переходъ отъ кристаллоидовъ 1401.  
 Жиры, составъ 419, 855; опредѣленіе воды 676; ферментативное расщепленіе 853; дальняго востока жидкіе, показ. преломленія 1079; испытаніе ихъ 1402; содержаніе холестерина, связь съ нефтями 1229; оптическія свойства 1266; опредѣленіе воды 1267.

Известнякъ Висимб-Уткинскій 1240.  
 Изоамиль хлористый, нитрованіе 610.  
 Изобутеноль, хорошій способъ полученія 686.  
 Изобутиленъ, д. азотистой кислоты 955.  
 Изобутилизеоамиль, нитрованіе 118.  
 Изобутиль хлористый и бромистый, нитрованіе 607.  
 Изовалеріановый алдегидъ, д. изоамила-та алюминія 499.  
 Изомасляный алдегидъ, д. изобутилата алюминія 490; д. амальгамы магнія 540.  
 Изомеризация, соединеній трехатомнаго фосфора въ соединенія пятиатомнаго 687; механизмъ ея 709; метиленициклогексана въ метилциклогексенъ 912, 1062; обратимые изом. процессы при нагреваніи бромуровъ 914; каталитическая бутиленовъ 1178; циклическихъ непредѣльныхъ углеводородовъ 1289; диметилциклогексеновъ 1403.  
 Изоморфизмъ соединеній калия и натрія 49.  
 Изопропилацетиленкарбоновая кислота 1045.  
 Изопропилтретичнобутилкарбиноль, соединенія съ галогидоводородами 761.  
 Инготинъ, тождество съ карнозиномъ 1412.  
 Индій, твердые растворы со свинцомъ 896, 1159.  
 Индюшки, альбумины бѣлка яицъ 597.  
 Иодизопропилацетиленъ 1044.  
 Иодированіе феноловъ 1204.  
 Иодоформъ, распаденіе въ растительныхъ маслахъ 1114.  
 Иодъ, соединеніе съ диэтиленовымъ

эфиромъ 748; чистый 1054; японскій 1081.

**Б**адмиды натрія 809.

Кадмій, сплавы съ натріемъ 809.

Кали ѣдкое, д. на мѣдь или ея окись 884; на ацетилены 918.

Калій, изоморфизмъ съ соединеніями натрія 49; хлористый, сплавы съ NaCl 50; бромистый, сплавы съ NaBr 57; іодистый, сплавы съ NaI 57; фтористый, сплавы съ NaF 60; хлористый, сплавы съ LiCl 248; съ RbCl 250; съ хромовокалиевой солью 1136; съ двухромовокалиевой солью 1139; съ хлористымъ серебромъ 1143; хлористый, сулема и вода 1397.

Калориметрія: электролитическій кислородъ для бомбы Бертело 1123.

Кальцій хлористый, молекулярныя соединенія 1010; алкоголяты 1010; соединенія съ жирными кислотами 1027; соед. со сложными и простыми эфирами 1033.

Кальційцианамидъ (2) 177.

Карнитинъ, соединенія 1412.

Карнозинъ, тождество съ ингиотиномъ 1412.

Катализаторы, вліяніе на образованіе анилидовъ 285.

Катализъ, вліяніе давленія 63; восстановительный катализъ 75, 1180; дегидратация при к. 92; изомерное превращеніе бутиленовъ 1178; восстановительный въ присутствіи окиси никкеля 1182; реакціи каталитическія 1402.

Кетоксимы, скорости образованія 773.

Кетоны, восстановленіе катализомъ 75; циклическіе, д. гидразина и синильной кислоты 475; жирные, д. пятихлористаго фосфора 757; скорости образованія оксимовъ 773.

Кислородъ, д. на броммагнійфенилацетиленъ 921; электролитическій въ бомбѣ Бертело 1123; дополнительныя средства 1412.

Кислоты предѣльныя, производныя, соединенія съ бромистымъ магніемъ 3; высыхающихъ маселъ, строеніе 904; жирныя, соединенія съ хлористымъ кальціемъ 1027; жирныя, соед. съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ 1335.

Клеевыя вещества, отношеніе къ солямъ и кислотамъ 234.

Клешевина, расщепленіе жировъ 870.

Клѣтчатка, нитрация 1192.

Кобальтамминнитриодиметилглюксинъ 7

Кобальтъ, сплавы съ сурьмой 463; сплавы съ мѣдью 1049.

Коллоидальное состояніе какъ общее свойство вещества 263; сущность его 624; универсальность 624; причина пересыщеніе 1088.

Коллоиды, поправки къ литературѣ 141; строеніе пленокъ и осадковъ 466; твердые коллоиды 466; колл. пленки, осмозъ 624; колл. растворы и диффузія ихъ 624; универсальность колл. состоянія 624; к. и ультрамикроскопія 763; переходъ отъ кристаллоидовъ 820; положеніе въ области растворовъ 938; коллоидальныя простыя тѣла, механизмъ растворенія 1089; самостоятельность колл. состоянія 1399; важнѣйшіе вопросы химіи коллоидовъ (2) 165.

Кольца полиметиленовыя, образованіе 987.

Комплексныя соединенія: кобальтамминнитриодиметилглюксинъ 7;  $\alpha$ -бензоилпиридиноксима 7; аминовъ въ зависимости отъ химической природы послѣднихъ 9. См. также эфиры и магнійорганическія соединенія.

Конденсация сложнѣфирная алдегидовъ 355, 482; к. ароматическихъ углеводовъ съ углеводами 478.

Кристаллизация, періодическія явленія 1120.

Кристаллизационная способность веществъ 933.

Кристаллическая и жидкая фазы, равновѣсіе 319.

Кристаллическое состояніе, универсальность 624.

Кристаллоиды, переходъ къ коллоидамъ 820, переходъ въ твердыя жидкости 1401.

Кристаллы жидкіе 782; у азоксисоединеній 932.

Крушина, масло съмянъ ягодъ 144.

Ксилоть и вода, распредѣленіе хлорнаго олова 1243.

**Л**ейцинъ, выдѣленіе и распознаваніе (2) 90.

Линоленовая кислота 1095.

Линоловая кислота, строеніе 905.

Литій хлористый, сплавы съ KCl, NaCl, RbCl 248.

**М**агній, сплавы съ серебромъ 33; д. на бромизомасляный эфиръ 97; д. на эфиры бромокислотъ и на смѣсь ихъ съ алдегидами 103; д. на спирты 666; сплавы съ никкелемъ 942.



- Алкоголяты, д. на формалдегидъ 391; амальгама, д. на изомасляный алдегидъ 540; д. на уксуный алдегидъ 547.
- Магній, бромистый, соединенія съ производными кислотъ 3; съ производными мочевины 4; съ нѣкоторыми аминами 5; одноэфиратъ, растворимость въ эфирѣ 554; молекулярныя соединенія вообще 1039; ихъ растворимость 1171; соед. съ анилиномъ и фенилгидразиномъ 1229; соед. съ бензалдегидомъ 1317; соед. съ ацетономъ 1320; соед. съ хлоральгидратомъ 1326; съ метилалемъ 1329; съ ортомуравнинымъ эфиромъ 1332; съ кислотами 1335. Магній іодистый, соед. съ анилиномъ 5; молекулярныя соединенія вообще 1039; ихъ растворимость 1171; соед. съ анилиномъ 1229; соед. съ бензалдегидомъ 1317; соед. съ ацетономъ 1320; съ ацеталемъ 1331; съ кислотами 1335.
- Магнійацетилень моно, синтезы съ нимъ 253; ацетилень и диацетиленьмагнійорганическія соединенія, синтезы съ ними 656; галоидмагнійацетилены и синтезы съ ними 1040; броммагнійизопропилацетилень и синтезы съ нимъ 1042.
- Магнійорганическія соединенія, новыя эфираты 258, 579; соединенія съ третичными аминами 259; синтезъ спиртовъ 447; аминныя, комплексы съ аминами 681; магнійхлортретичные алкилы, особенности при синтезѣ спиртовъ 759; броммагнійфенилацетилень, д. несм. дихлорэтилового эфира 920; д. кислорода на броммагнійфенилацетилень 921; эфираты, термохимія реакціи разложенія ихъ водою 962; индивидуальныя, термохимія разложенія водою 971; теплота образованія изъ элементовъ и изъ органическихъ галоидныхъ соединеній и магнія 975; магнійбромаллиль, синтезы съ нимъ 1176.
- Марганецъ, отдѣленіе отъ олова 764; сплавы съ мѣдью 1050.
- Масла, опредѣленіе воды 676; высыхающія, строеніе кислотъ 904; эфирныя дальняго востока, вращательная способность 1073; преломленіе маселъ дальняго востока 1079; растительныя, распаденіе хлороформа и бромформа 1114.
- Масло жирное съмянъ ягодъ крушины 144.
- Ментанъ, азотистыя соединенія 449; нитрованіе 449.
- Ментонизопропилацетилень 1044.
- Ментонъ, азины 463; д. трехѣтрнистаго фосфора 1346.
- Меркураммоніи замѣщенные 1407.
- Металлы, д. раскаленныхъ на углеводороды 12; водородистые, въ реакціяхъ восстановленія 419, 855; электродвижущая сила и природа металлическихъ комбинацій 659; анализъ первой группы съ магніемъ 769; твердые металлическіе растворы 1048.
- Metalpasta японскій 1080.
- Метеорныя воды, амины въ нихъ 1068.
- Метилакридинъ мезо, конденсація съ бензалдегидами 1282.
- Метилаль, соед. съ хлористымъ кальціемъ 1035; соед. съ бромистымъ магніемъ 1329.
- Метиламинъ, опредѣленіе амміака въ его присутствіи 480.
- Метиленциклогексанъ 477; превращеніе въ метилциклогексанъ 912, 1062.
- Метилпропилциклопентанъ 1289.
- Метилфосфиновометилловый эфиръ изъ фосфористометилового эфира 690.
- Метилциклогексанаминокарбоновая кислота 730.
- Метилциклогексанкарбоновая кислота 477.
- Метилциклогексанонъ, восстановленіе азина 463.
- Метилциклогексаны изомерныя 476; превращеніе м. 1,2 въ метиленциклогексанъ 912, 1062.
- Метилциклогексилбензолъ 1313.
- Метилциклопентанаминокарбоновая кислота 728.
- Метилциклопентилловый алдегидъ 930.
- Метилэтилтретичноамилкарбинолъ 447.
- Метилэтилциклопентанъ 1289.
- Метиль іодистый, д. на фосфористоэтиловый эфиръ 693; д. на фосфористифениловый эфиръ 696.
- Метинаммоніевыя соединенія, пигментныя свойства 283.
- Метоксильная группа, замѣненіе ея радикалами 677.
- Метроновая кислота, строеніе 348.
- Механизмъ выдѣленія твердыхъ веществъ изъ жидкихъ системъ 624.
- Микроскопія нефти и феноменъ Тяндаля 790.
- Молекулярныя соединенія хлористаго кальція 1010; бромистаго и іодистаго магнія 1039; уксуной кислоты и бромистаго водорода 1104; бромистаго и іодистаго магнія, растворимость ихъ 1171; бромистаго и іодистаго магнія съ анилиномъ и фенилгидразиномъ 1229. См. также



отдельныя соли и вещества и эфиры.

Мотоизомеры 1359.

Мочевина и производныя, соединенія съ бромистымъ магниемъ 4.

Mucor Rouxii 1071.

Муравьиная кислота, соединеніе съ бромистымъ магниемъ 1335.

Муравьиный алдегидъ, д. алкоголятовъ алюминія 382.

Мышечная ткань, экстрактивныя вещества 1096.

Мѣдъ, одногалогидныя соли, соединенія съ производными фосфора 293; фосфористыми эфирами 295; триэтилофосфиномъ 313; хлорангидридами фосфористозфирныхъ кислотъ 316; м. и окись, раствореніе въ ѣдкомъ кали 884; мѣдъ и никкель, сплавы 894; анодное раствореніе мѣди 1253; соли фениламиноуксусной кислоты 943; сплавы съ золотомъ 1048; съ кобальтомъ 1049; съ марганцемъ 1050.

**Н**атрій, изоморфизмъ съ соединеніями калия 49; хлористый, сплавы съ KCl 50; бромистый, сплавы съ KBr 56; іодистый, сплавы съ KI 57; фтористый, сплавы съ KF 60; хлористый, сплавы съ LiCl 249; съ RbCl 250; кадмиды натрія 809.

Натяженіе поверхностное въ критической области растворовъ 1258.

Нафтенъ фенилированный 1304.

Недокись углерода (2) 105, (2) 112.

Некрологи: Е. Е. Вагнера младшаго 280; А. Г. Клдашвили 281.

Неорганическій азотъ 1275.

Нефть, значеніе феномена Тиндала для микроскопіи и геологіи нефти 790; искусственная нефть 878; полимеризація въ искусственной нефти 880; галиційская, оптическое изслѣдованіе 1087; содержаніе холестерина и связь съ жирами 1129; ферганская, берекейская и Святого острова 1183; румынская, оптическое изслѣдованіе 1293; биби-эйбатская, оптическое изслѣдованіе 1406.

Никкель, сплавы съ мѣдью 894; сплавы съ магниемъ 942; сплавы съ марганцемъ 1050; окись, восстановительный катализъ 1182.

Нитробензойный алдегидъ, д. этилата алюминія 513, 515.

Нитрованіе углеводовъ съ двумя изопропилами 109, 124, 949; диизобутила 109; изобутилизоамила 118; диизоамила 124; хлористаго и бромистаго изобутила 607; хлористаго изоамила 610; клѣтчатки 1192.

Нитродиизоамила 135.

Нитродиизобутила 113.

Нитроклѣтчатка, разложеніе ниже темп. воспламененія 1186.

Нитролуолъ орто 2 изомера 1359.

**О**зонъ, дѣйствіе на органическія соединенія 471.

Окиси, гидраты о. четвертичныхъ аммоніевъ, разложеніе 1287.

Окисленіе первичнаго жирнаго амина 1294.

Оксикислоты, конденсація съ формалдегидомъ 1211.

Оксимы кетоновъ, скорости образованія 773.

Оксипролинъ, выдѣленіе, распознаваніе (2) 94.

Оксоніевыя соединенія 1096. См. также эфиры и молекулярныя соединенія.

Оксоній, къ теоріи 1283.

Октиленгликоль 471.

Олово, сплавы съ свинцомъ, твердость 246; сплавы съ серебромъ 674; отдѣленіе отъ марганца, желѣза и хрома 764; хлорное, распредѣленіе между водою и ксилоломъ 1243.

Оптическое изслѣдованіе галиційской нефти 1087; ферганскихъ, берекейскихъ и Святого острова 1183; животныхъ жировъ 1266; румынскихъ нефтей 1293; биби-эйбатской нефти 1406.

Ортомуравиный эфиръ, д. цинка и  $\alpha$  бромпропіоноваго эфира 333; и бромуксуснаго эфира 340; соедин. съ бромистымъ магниемъ 1332.

Осадки коллоидальныя 466; аморфныя 1087.

Осажденіе дробное при раздѣленіи ароматическихъ углеводовъ 1388.

Осмозъ при коллоидальныхъ пленкахъ 624.

**П**ентаметиленовые углеводороды новые 1288.

Пептоны (2) 100.

Перекись водорода, д. на дефениламинъ 959.

Пересыщеніе — причина коллоидальнаго состоянія 1088.

Пигментныя свойства метинаммоніевыхъ соединеній 1238.

Пикриновая кислота, соединеніе съ диэтиленовымъ эфиромъ 747; конденсація оксикислотъ съ формалдегидомъ 1211.

Пирроловая реакція 901.

Пленки коллоидальныя 466.

Плѣсневые грибы Японіи и Китая 1070.

Полимеризация при реакции Сабатье и Сандерена 880.

Полиметилены, скорости химических превращений 980; образование кольца полиметиленового 987; вторичные и третичные спирты 993; положение боковых цепей 998.

Полипептиды, работы Э. Фишера (2) 53; синтезы их (2) 57; таблица полученных (2) 66; строение (2) 68; конфигурации (2) 71; свойства (2) 76.

Полоний (2) 131. Потенциалъ и природа сплавов 659, 942.

Празеодимий, получение соединений 1055.

Превращение изомерное метилениклогексана въ метилениклогексенъ 912.

Преломление маселъ и жировъ дальняго востока 1079.

Приборъ для опредѣленія растворимости 228.

Пролинъ, выдѣленіе и распознаваніе (2) 89.

Пропилгептаметилень 473.

Пропилены бромистые, изомеризация при нагреваніи 917.

Пропилциклопентанъ 1289.

Пропиль бромистый, д. на фосфористоэтиловый эфиръ 695.

Пропоновый алдегидъ, д. пропилата алюминія 482.

Протеины, работы Э. Фишера (2) 80; гидролизъ (2) 81; выдѣленіе и распознаваніе аминокислотъ (2) 87; примѣненіе эфирнаго метода (2) 96; гидролизъ щелочами или ферментами (2) 98; строеніе и систематика (2) 101.

Процессы изомерные обратимые при нагреваніи бромуровъ 914; при нагреваніи бромистыхъ пропиленовъ и бутиленовъ 917.

Псевдоиодозоисдбензолъ 1204.

Равновѣсіе между кристаллической и жидкой фазами 319; химическое въ растворахъ 922.

Радикалы, вліяніе на характеръ дополнительныхъ средствъ кислорода и азота 1412.

Радій (2) 115.

Радиоактивные вещества (2) 115; свойства лучей ихъ (2) 136.

Радіотеллуръ (2) 131.

Разслаиваніе жидкостей 5.

Распределение хлорнаго олова между водою и кислородомъ 1243.

Раствореніе, механизмы раств. коллоидальныхъ простыхъ тѣлъ 1089; измѣненіе упругости пара при раств. 1173, 1282; анодное мѣди и ртути 1253.

Растворимость: приборъ для опредѣленія 228; одноэфирата бромистаго магнія въ эфирѣ 554; анодная мѣди и ртути 919; взаимная твердыхъ жидкостей 938; молекулярныхъ соединений бромистаго и іодистаго магнія 1171; нижняя критическая температура раств. жидкостей 1174; соед. бромистаго и іодистаго магнія съ анилиномъ и фенилгидразиномъ 1229.

Растворители органическіе углерода 1412.

Растворитель глицеринъ 1071.

Растворитель, вліяніе на предѣлъ и скорость реакции 1396.

Растворы, коллоидальные и диффузия ихъ 624; твердые, свинца съ талліемъ и индіемъ 896; химическія равновѣсія въ нихъ 922; положеніе въ области р. коллоидовъ 938; твердые металлическіе, электропроводность 1048; поверхностное натяженіе въ критической области р. 1258.

Растенія, фотосинтезъ въ нихъ (2) 145.

Растительныя масла, распадненіе хлороформа и іодоформа 1114.

Расщепленіе ферментативное жировъ 858.

Реактивъ Несслера, отношеніе аминовъ 1067.

Реакція, вліяніе растворителя на предѣлъ и скорость 1396; вліяніе циклической связи на р. способность 1397.

Ртуть, анодное раствореніе 1253, сплавы съ цезіемъ и рубидіемъ 1216.

Рубидій хлористый, сплавы съ LiCl 249; съ KCl и NaCl 250; меркуриды 1216.

Румынія, изслѣдованіе нефтей 1293.

**С**винець, сплавы съ оловомъ, твердость 246; сплавы съ серебромъ 674; твердые растворы съ талліемъ и индіемъ 896; сплавы съ талліемъ 1146; съ индіемъ 1159.

Связь циклическая вліяніе на реакционную способность 1397.

Святой островъ, нефть 1183.

Серебро, сплавы съ магниемъ 33; сплавы съ талліемъ, висмутомъ, сурьмою, оловомъ и свинцомъ 670; хлористое, сплавы съ хлористымъ калиемъ 1143.

Серинъ, выдѣленіе, распознаваніе 93.

Синильная кислота и гидразинъ, д. на циклическіе кетоны 475.

Скважины буровыя Грознаго, анализъ воды ихъ 881.



Скорости образованія кетоксимовъ 773; ск. химическихъ превращеній въ полиметиленовыхъ рядахъ 980.

Сложноэфирная конденсація алдегидовъ 355; 482; роль алдегидной группы и связаннаго съ ней радикала 518; способность различныхъ алкоголятовъ къ конденсаціи 520; механизмъ реакціи Канницаро 523.

Соединенія неопредѣленные таллія съ висмутомъ 898.

Спирты, каталитическое разложеніе 63; синтезъ съ помощью магнійорганическихъ соединений 447; дѣйствіе магнія 666; третичные, особенности при синтезѣ по Гриньяру 759; соединения жирныхъ сп. съ галоидоводородами 760; одноатомные и двуатомные, изомеризація бромгидриновъ при нагреваніи 914; полиметиленовые, скорость этерификаціи 981; полиметиленовые, вторичные и третичные 993; соединения съ хлористымъ кальціемъ 1010.

Сплавы цинка и сурьмы 17; магнія съ серебромъ 33; хлористыхъ калия и натрія 50; бромистыхъ калия и натрія 57; іодистыхъ калия и натрія 57; фтористыхъ калия и натрія 60; олова и свинца, твердость 246; хлористыхъ солей щелочныхъ металловъ 248; желѣза и сурьмы 461; кобальта и сурьмы 463; серебра съ талліемъ, висмутомъ, сурью, свинцомъ и оловомъ 670; кадмиды натрія 809; мѣди съ никкелемъ 894; свинца съ талліемъ и индіемъ 896; электродвижущая сила и природа металлическихъ комбинацій 659, 942; сплавы таллія съ висмутомъ 898; магнія съ никкелемъ 942; мѣди съ золотомъ 1048; мѣди съ кобальтомъ 1049; мѣди съ марганцомъ и никкелемъ 1050; хлористаго калия съ хромо-во-, двухромовокалиевой солями и хлористымъ серебромъ 1135; сплавы свинца съ талліемъ и индіемъ 1146; меркуриды цезія и рубидія 1216.

Строеніе кислотъ высыхающихъ маселъ 904.

Суберановый алдегидъ 931.

Сулема, вода и хлористый калий 1397.

Сурьма, соединения съ желѣзомъ 461, сплавы съ кобальтомъ 463; сплавы съ цинкомъ 17; сплавы съ серебромъ 672.

Сѣра, извлеченіе изъ рудъ по Дюбрейлю 1080.

Сѣрная кислота, д. на этиленгликоль 743; соединеніе съ диэтиленовымъ эфиромъ 747.

Таллій, сплавы съ серебромъ 670; сплавы со свинцомъ 896; неопредѣленные соединенія съ висмутомъ 898; сплавы со свинцомъ 1146.

Твердое тѣло, отношеніе къ жидкости 624.

Твердость сплавовъ свинца и олова 246.

Твердые растворы свинца съ талліемъ и индіемъ 896.

Твердые вещества, выдѣленіе изъ жидкихъ системъ 624.

Твердые жидкости, взаимная растворимость 938.

Теплоемкость окиси бериллія 850.

Термолуминесценція известняка 1240.

Термохимія реакціи дѣйствія воды на эфиры магнійорганическихъ соединений 962; д. воды на индивидуальныя магнійорганическія соединенія 971; реакціи образованія магнійорганическихъ соединеній 975.

Тетрагидроортохинондикарбоновый эфиръ, образованіе 343.

Тирозинъ, выдѣленіе, распознаваніе (2) 94.

Титрованіе при опредѣленіи составныхъ частей цемента 1082.

Тиоментонъ 1347.

Толилциклогексанъ 1311.

Толилциклогексаны 1305.

Толуилинъ-мета, ацетилированіе 285.

Торій, радиоактивность (2) 125.

Триптофанъ, выдѣленіе, распознаваніе (2) 95.

Трихлорметилизопропилацетиленкарбиноль 1043.

Трихлорметилксилилкарбиноль 1046.

Триэталфосфинъ, соединенія съ солями мѣди 313.

**У**глеводороды, разложеніе раскаленными металлами 12; нитрованіе предѣльныхъ съ двумя изопропилами 109; 124; 949; ароматическіе, конденсація съ углеводами 478; ацетиленовые, д. ѣдкаго кали 918; циклическіе непредѣльные, изомеризація, 1289; ароматическіе, раздѣленіе дробнымъ осажденіемъ 1388.

Углеводы, конденсація съ ароматическими углеводородами 478.

Углеродъ, неокись (2) 105, (2) 112.

Уксусная кислота, соединеніе съ хлористымъ кальціемъ 1027; у. эфиръ хлоральфенилацетилена, д. цинковыхъ стружекъ 1041; соединеніе съ бромистымъ водородомъ 1104; соединеніе съ бромистымъ и іодистымъ магніемъ 1335.



Углеродъ, органическіе растворители его 1412.  
 Укусный алдегидъ, д. этилата алюминія 398; д. амальгамы магнія 547; механизмъ образованія изъ этиленгликоля 751.  
 Ультрамикроскопія и коллоиды 763.  
 Упругость пара, измѣненіе при раствореніи 1173, 1282.  
 Уранъ, радиоактивность (2) 125.  
**Ф**енилаланинъ выдѣленіе, распознаваніе (2) 92.  
 Фениламиноуксусная кислота, приготовленіе 725; мѣдныя соли 943.  
 Фенилацетиленмонохлорэтиловый эфиръ 920.  
 Фенилгидразинъ, соедин. съ бромистымъ магніемъ 1229.  
 Фенилизопропилацетиленкарбинолъ 1044.  
 Фенилциклогексанъ, производныя 1295; нитрованіе 1296; фенилциклогексаноль 1300.  
 Фенолы, іодированіе 1204.  
 Феноменъ Тиндала въ приложеніи къ нефти 790.  
 Фергана, изслѣдованіе нефти 1183.  
 Ферментативное расщепленіе жировъ 858.  
 Физическія свойства нитроуглеводородовъ 951.  
 Формалдегидъ, д. алкоголятовъ алюминія 389.  
 Формалинъ и ацетоуксусный эфиръ, конденсація 1200; и оксикислоты, конденсація 1211.  
 Форфористая кислота и производныя, строеніе ихъ. Историческій очеркъ 161; полученіе эфировъ  $P(OR)_3$  187; свойства ихъ 224; соединенія съ солями мѣди 293; изомеризація эфировъ въ соединенія пятиатомнаго фосфора 687.  
 Фосфористоизобутиловый эфиръ 219; соединенія съ солями мѣди 311.  
 Фосфористоизопропиловый эфиръ 216; соединенія съ солями мѣди 304.  
 Фосфористометиловый эфиръ 205; соединенія съ солями мѣди 294; изомеризація въ метилфосфинометиловый эфиръ 690.  
 Фосфористопропиловый эфиръ 213; соединенія съ солями мѣди 303.  
 Фосфористофениловый эфиръ, соединенія съ солями мѣди 306; дѣйствіе іодистаго метила 696.  
 Фосфористоэтиловый эфиръ 187; соединенія съ солями мѣди 299; изомеризація въ этилфосфиноэтиловый эфиръ

688; дѣйствіе іодистаго метила 693; д. бромистаго пропила 695; д. хлористаго водорода 703.  
 Фосфористоэфирныя кислоты, соединенія хлорангидридовъ съ солями мѣди 316.  
 Фосфористые эфиры см. отд. эфиры; изомеризація въ соединенія пятиатомнаго фосфора 687.  
 Фосфоръ пятихлористый, д. на кетоны 757.  
 Фосфоръ трехсѣрный, д. на ментонъ 1346.  
 Фосфоръ треххлористый, соединенія съ солями мѣди 317.  
 Фотосинтезъ въ растеніяхъ (2) 145.

**Х**имія физическая, отношеніе къ химіи и физикѣ (2) 3.  
 Химическія превращенія, скорость въ полиметиленовыхъ рядахъ 980.  
 Хиналдинъ, конденсація производныхъ съ бензалдегидами 1281.  
 Хиолинъ іодистоводородный, изомерное превращеніе метиленициклогексана въ метилциклогексанъ 912.  
 Хлораль, д. этилата алюминія 511.  
 Хлоральгидратъ, соедин. съ бромистымъ магніемъ 1326.  
 Хлораль фенилацетиленъ, д. цинковыхъ стружекъ на укусный эфиръ 1041.  
 Хлоргептинилэтиловый эфиръ 1045.  
 Хлординитробензолъ 1.3.4, 2 изомера 1365; 1.2.4 2 изомера 1369; вліяніе катализаторовъ 1377.  
 Хлористые аммоніи, разложеніе ихъ 1287.  
 Хлористые щелочные металлы, сплавы 248.  
 Хлористый водородъ, д. на фосфористозтиловый эфиръ 703.  
 Хлорнитроизоамилъ 612.  
 Хлорнитроизобутанъ 608.  
 Хлороформъ, полученіе при электролизѣ 734; распаденіе въ растительныхъ маслахъ 1114.  
 Хлорфенолъ орто 2 изомера 1364.  
 Холестеринъ въ жирахъ и нефтяхъ 1123.  
 Хромъ, отдѣленіе отъ олова 764.

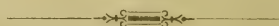
**Ц**езій, меркуриды 1216.  
 Целлюлоза, конденсація съ ароматическими углеводородами 478.  
 Цементы гидравлическіе, опредѣленіе составныхъ частей титрованіемъ 1082.  
 Церій, соединенія 1036.  
 Циклогексанаминокарбоновая кислота 729.

Циклогексанаминоуксусная кислота 727.  
 Циклогексанолъ, алипиновая к. при окисленіи его 472.  
 Циклогексанъ какъ среда для химическихъ реакцій 1007.  
 Циклогептанаминокарбоновая кислота 731.  
 Циклопентаны новые 1288.  
 Цинкмооалкилы, синтезы съ ними 251.  
 Цинкъ, д. на ортомуравыный и бромпропіоновый эфиры 334; и бромуксусный эфиръ 340; сплавы съ сурьмой 17; хлористый, амміакаты 821; стружки, д. на уксусный эфиръ хлоральфенилацетилена 1041.  
 Цистинъ, выдѣленіе, распознаваніе (2) 95.  
 Ціанъ хлористый, два изомера 1058.  
 Цѣпь химическая непрерывная 824.  
**Ч**истотѣль, расщепленіе жировъ 866.  
**Э**ксикаторъ для высушиванія газовъ 453.  
 Экстрактивные вещества мышечной ткани 1096.  
 Электродвижущая сила и природа металлическихъ комбинацій 659, 942.  
 Электролизъ, полученіе хлороформа 734; раздѣленіе олова отъ марганца, желѣза и хрома 764.  
 Электропроводность твердыхъ металлическихъ растворовъ 1048; эфирныхъ растворовъ брома 1097.  
 Эманій (2) 129.  
 Энантиолъ, д. этилата алюминія 508.  
 Этантетракарбонный эфиръ, кристаллизация 1120.  
 Этерификація полиметиленов. спиртовъ 981; зависимость константы этерификаціи отъ числа С-атомовъ кольца 990; вліяніе гексаметиленнаго кольца на этер. спиртовъ съ открытыми цѣпями 1006.  
 Этиленгликоль, д. сѣрной кислоты 743; д. хлористаго цинка 750; механизмъ

превращенія въ уксусный алдегидъ 751.  
 Этиленъ, уплотненіе при катализѣ 68.  
 Этилпропениловый эфиръ 1108.  
 Этилтолилэтиленмолочная кислота 1403.  
 Этилфосфиноэтиловый эфиръ изъ фосфористозѣтиловаго эфира 688.  
 Этилциклогексильный эфиръ, скорость образованія 984.  
 Этиксиакриловые кислоты, синтезъ 327.  
 Этиксиль, замѣщеніе радикалами 327, 677.  
 Этиксиметакриловая кислота 339.  
 Этиксиундециленовая кислота 1093.  
 Эфиратъ бромистаго магнія, растворимость въ эфирѣ 554.  
 Эфираты новые магнійорганическихъ соединенийъ 258, 579; магнійорганическихъ соединенийъ, термохимія разложенія водою 962.  
 Эфираты галоидныхъ соединенийъ магнія. VI. Соединенія бромистаго магнія съ производными мочевины 4.  
 Эфирный масла дальняго востока, вращеніе 1073.  
 Эфиры простые: этиловый, растворимость одноэфирата бромистаго магнія 554, этилциклогексильный, скорость образованія 984; эфиры простые, соединенія съ хлористымъ кальціемъ 1035; этиловый, электропроводность растворовъ брома 1097; этилпропениловый 1108. Этиловый, соединеніе съ бромистымъ алюминіемъ 1397.  
 Эфиры сложные: кислый эфиръ адипиновой кислоты 931; соединенія съ хлористымъ кальціемъ 1033.

**Ѣ**дкое кали, д. на мѣдь или ея окисъ 884; д. на ацетиленистые углеводороды 918.

**Я**годы крушины, масло сѣмянъ 144.  
 Яйца, индюшечьи, альбумины бѣлка 597.



LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA





Александръ Степановичъ Поповъ

1859 – 1905.

## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## АЛЕКСАНДРЪ СТЕПАНОВИЧЪ ПОПОВЪ.

Н. А. Смирнова.

Читано въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 24 января 1906 года.

Александръ Степановичъ Поповъ родился въ 1859 году на Богословскомъ заводѣ на Уралѣ, гдѣ его отецъ былъ протоіереемъ. Среднее образованіе онъ получилъ въ Пермской Духовной Семинаріи; по окончаніи тамъ курса, обнаружилъ большое влеченіе къ положительнымъ наукамъ, приготовился къ вступительному экзамену и поступилъ въ СПб. Университетъ въ 1877 году на Физико-Математическій Факультетъ, по Математическому Отдѣленію. При прохожденіи курса Университета свободное время посвящалъ занятіямъ по Физикѣ въ Лабораторіи; будучи на 4-мъ курсѣ былъ объяснителемъ на Электрической Выставкѣ въ СПб. въ 1881 году. По окончаніи курса былъ оставленъ при Университетѣ по Физикѣ для приготовленія къ профессорскому званію. Одновременно съ научными занятіями принималъ участіе въ первыхъ установкахъ электрическаго освѣщенія, будучи участникомъ товарищества «Электротехникъ». Въ это время только что зарождалась новая теорія динамо-машинъ, основанная на ученіи о магнитной цѣпи; дѣятельность электротехника была крайне интересна и требовала большой наблюдательности и самостоятельности. Однако прикладная наука не могла отвлечь А. С. отъ чисто научной дѣятельности. Предстояло рѣшать, что дѣлать дальше; важные вопросы въ жизни А. С. рѣшалъ всегда послѣ долгаго размышленія. Искать мѣста онъ стѣснялся, не желая никому стать на дорогѣ, и въ тоже время онъ не хотѣлъ терять связи съ людьми, къ которымъ чувствовалъ уваженіе и въ которыхъ могъ встрѣтить къ себѣ искреннее сочувствіе, Избрать дорогу профессора университета и ученаго можно было, имѣя увѣренность въ знаніи основъ физики. Съ экспериментальной

частью ея онъ уже нѣсколько освоился; эта часть была поставлена въ СПб. Университетѣ для того времени, вполне удовлетворительно. Но знаніе основъ не дается изъ опыта, точное изложеніе ихъ составляетъ предметъ Математической Физики; къ несчастью этотъ отдѣлъ у насъ почти отсутствовалъ. Къ правильному пониманію законовъ Физики у насъ подходили путемъ болѣе длиннымъ, путемъ самостоятельныхъ, иногда оригинальныхъ разсужденій. Слѣдовало бы, очевидно, пополнить свѣдѣнія по этому отдѣлу, но для этого нужно было имѣть возможность сосредоточиться, чтобы не растягивать на продолжительный срокъ занятій этого рода; но жизнь не ждетъ, надо находить средства къ жизни. Пришлось избрать другой путь, болѣе длинный, но также основательный. Это путь усвоенія знанія самостоятельный и живой—преподаваніе въ учебномъ заведеніи, доступное силамъ начинающаго.

Въ 1883 году, по смерти Н. О. Юрданскаго въ Минномъ Офицерскомъ классѣ, гдѣ предметы электричества и физики были поставлены проф. *Θ. Θ. Петрушевскимъ*, и гдѣ онъ самъ преподавалъ съ 1874 по 1880 г., открылась вакансія ассистента по гальванизму, читаемому *А. С. Степановымъ*. На это мѣсто былъ приглашенъ *А. С.* одновременно съ *Θ. Я. Капустинимъ*, который долженъ былъ читать лекціи на дополнит. курсѣ *М. О. Класса* по Механической Теоріи Тепла. Ихъ дружба и искреннее желаніе начальства *М. Класса* имѣть въ Классѣ представителей чистой науки, побудило *А. С.* и *Θ. Я.* рискнуть разстаться съ Петербургомъ и Университетомъ и поселиться въ Кронштадтѣ. *А. С.* въ томъ-же году женился на *Раисѣ Алексѣевнѣ Богдановой*, и частная и общественная жизнь его вступила на опредѣленную дорогу; дальнѣйшее зависѣло уже отъ способности и труда. Въ скоромъ же времени въ 1884—1885 г. молодому ассистенту пришлось замѣнить заболѣвшаго преподавателя *А. С. Степанова*; отвѣтственное чтеніе быстро развило *А. С.*, пополнило недостатокъ знанія и побѣдило его большую застѣчивость. Въ число обязанностей преподавателей Класса кромѣ преподаванія опредѣленнаго предмета входитъ и участіе въ опытахъ и вопросахъ, относящихся къ техникѣ, соприкасающейся съ спеціальностью *М. О. К.*; кромѣ того необходимо было входить въ разсмотрѣніе вопросовъ, задаваемыхъ какъ слушателями, такъ и прочими офицерами. Объясненія взрослымъ, желающимъ научиться и ожидающимъ отвѣта до полного разъясненія, сослужило громадную роль въ формированіи серьезнаго, дѣловаго и немногословнаго руководителя, какимъ сталъ *А. С.*



Солнечное затмѣніе въ 1887 году, вызвало необыкновенный научный интерес всего русскаго Общества. А. С. и его сотоварищи по Университету съ жаромъ взялись за разработку вопросовъ, относящихся къ наукѣ о солнцѣ; А. С. принадлежалъ къ тому дружному кружку лицъ съ А. И. Садовскимъ во главѣ, который составилъ Красноярскую экспедицію. Общее дѣло, продолжительное пребываніе вмѣстѣ, новизна впечатлѣній оставили во всѣхъ участникахъ неизгладимое впечатлѣніе; результаты экспедиціи были интересны, наибольшая удача выпала на долю Н. Н. Хамантова, о безвременной кончинѣ котораго нельзя не вспомнить сейчасъ, такъ какъ онъ былъ ближайшимъ другомъ и А. С.

Въ 1888 году Ѳ. Я. Капустинъ оставилъ М. Классъ, и А. С. замѣнилъ его, какъ преподаватель курса Практической Физики, назначеніе которой было выяснять тѣ вопросы физики, которые важны для химіи, практики взрывчатыхъ веществъ и для специально военныхъ предметовъ. Ближайшіе годы ушли на преподаваніе въ М. О. Классъ и Морскомъ Техническомъ Училищѣ въ учебное время, лѣтомъ же А. С. уѣзжалъ въ Нижній-Новгородъ, гдѣ завѣдывалъ всей электрической установкой на территоріи Нижегородской ярмарки. Руководство большими уже установками въ теченіи 9 сезоновъ сдѣлало изъ А. С. специалиста-электротехника и составило ему имя въ дѣловыхъ, промышленныхъ сферахъ. Въ М. Классѣ А. С. создалъ курсъ динамо-машинъ и электродвигателей съ соотвѣтствующими практическими занятіями.

Въ 1893 году А. С. былъ командированъ Морскимъ Министерствомъ на выставку въ Чикаго, въ 1894 году былъ однимъ изъ самыхъ дѣятельныхъ членовъ только что образовавшагося въ Кронштадтѣ Отдѣленія Имп. Р. Т. О., въ которомъ состоялъ Товарищемъ Предсѣдателя по 1898 годъ. Какъ въ Отдѣленіи Общества, такъ и въ Собраніи Минныхъ Офицеровъ А. С. демонстрировалъ новые приборы и вновь открытыя явленія, пользуясь средствами Миннаго Класа и прилагая свое умѣнье обернуться съ самыми примитивными способами. Мастерское воспроизведеніе опытовъ Герца привело А. С. къ открытію беспроволочнаго телеграфа, сдѣлавшее его имя извѣстнымъ во всемъ свѣтѣ. За свои труды А. С. получилъ:

въ 1898 г. премію Имп. Р. Т. О. имени Государа Императора,

въ 1900 г. званіе почетнаго инженера-электрика отъ Электротехническаго Института,

въ 1901 г. званіе почетнаго члена Имп. Р. Т. О.

А. С. пришлось провести въ жизнь примѣненіе беспроволочнаго

телеграфа, составить руководства и озаботиться, какъ сотруднику Морскаго Техническаго Комитета, снабженіемъ судовъ приборами. Въ первый разъ, когда пришлось примѣнить беспроводную телеграфію, во что бы то ни стало, это было въ 1900 году, при спасеніи броненосца «Генераль Адмираль Апраксинъ»; успѣшная передача депешъ на 43 километра и спасеніе броненосца, послѣ необыкновенно тяжелыхъ трудовъ, среди моряковъ было привѣтствовано съ энтузіазмомъ и являлось предметомъ для національной гордости. Послѣ этого заслуги А. С. были признаны всѣмъ русскимъ обществомъ. Самъ А. С. не любилъ выражать своихъ чувствъ, въ одномъ только мѣстѣ въ письмѣ къ адм. Макарову, я нашелъ нѣсколько строкъ о томъ, какъ онъ относился къ своей дѣятельности:

«По возвращеніи въ Петербургъ я узналъ, что наша первая депеша о благополучномъ возвращеніи офицеровъ «Генераль Адмираль Апраксинъ» была принята помощью змѣя, пущеннаго съ палубы «Ермака»; посылавшіеся оптическіе сигналы не достигали «Котки». Первая официальная депеша содержала приказаніе «Ермаку» идти для спасенія рыбаковъ, унесенныхъ въ море на льдинѣ, и нѣсколько жизней было спасено, благодаря «Ермаку» и беспроводному телеграфу. Такой случай былъ большой наградой за труды, и впечатлѣнія этихъ дней, вѣроятно, никогда не забудутся. «Ермакъ» во льдахъ», Адм. Макарова, стр. 331.

Въ 1901 г. А. С. былъ избранъ Совѣтомъ Электротехническаго Института Имп. Александра III профессоромъ Физики и поэтому оставилъ Кронштадтъ, сохраняя взятыя на себя обязанности по беспроводному телеграфу и состоя сотрудникомъ Морскаго Технич. Комитета. Въ средѣ профессоровъ Института А. С. встрѣтилъ радужный пріемъ и нашелъ возможность путемъ общенія еще расширить сферу своихъ знаній; въ дальнѣйшемъ все обѣщало успѣхи уже зрѣлому преподавателю и ученому. Труды по оборудованію новаго зданія нѣсколько задерживали новыя работы. Но надвинувшаяся революція потребовала примѣненія силъ еще на другое дѣло, кромѣ науки. Автономный уже Совѣтъ Института избралъ въ сентябрѣ 1905 г. А. С. директоромъ Института, цѣня А. С., какъ человѣка неспособнаго къ угнетенію, честнаго и способнаго жертвовать всѣмъ для спасенія Института и студентовъ отъ, можетъ быть, непоправимыхъ ударовъ судьбы,—всѣмъ кромѣ правды и прямодушія. Молодежь, инстинктъ которой въ спокойное время помогъ бы оцѣнить

А. С., не сумѣла этого сдѣлать теперь, но исторія различить, кто былъ для молодежи истинный и ложный другъ.

Душевныя волненія, вызванныя несчастной войной, сопровождавшейся гибелью нѣсколькихъ десятковъ офицеровъ, бывшихъ учениками А. С., и заботы, соединенныя съ новой отвѣтственной должностью, конечно, не могли способствовать здоровью, которымъ А. С. никогда особенно не отличался. Кровоизліяніе въ мозгъ и смерть настигли А. С. неожиданно для всѣхъ. 31 Декабря А. С. скончался, не приходя въ сознаніе.



## УЧЕНАЯ И ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДѢЯТЕЛЬНОСТЬ АЛЕКСАНДРА СТЕПАНОВИЧА ПОПОВА.

А. А. Петровскаго.

Читано въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 24 января 1906 года.

Началомъ учено-педагогической дѣятельности А. С. Попова можно считать 1883-ій годъ; 4-го октября этого года А. С. занялъ мѣсто лаборанта въ Кронштадтскомъ М. Оф. кл.; въ этомъ же году появилась въ журналѣ «Электричество» его первая работа, озаглавленная: «Условія наивыгоднѣйшаго дѣйствія динамо-электрической машины».

Въ этой краткой статьѣ, занимающей не болѣе десяти печатныхъ столбцовъ, отчетливо обрисовывается практическое направленіе мыслей покойнаго. Ясная и опредѣленная постановка вопроса, короткій и простой пріемъ рѣшенія, наглядно и изящно представленныя результаты,—все говорило о недюжинныхъ способностяхъ автора. То была первая проба научныхъ силъ 24-хъ лѣтняго юноши; значеніе ея можно оцѣнить, лишь вспомнивъ, что въ то время русская электротехника, по собственному выраженію А. С., «барахталась въ пеленкахъ», а Электротехническій институтъ, настоящій рассадникъ специальныхъ знаній, еще ожидалъ своего основателя.

Вы, можетъ быть, надѣетесь услышать отъ меня, что вслѣдъ за первой работой, ученныя статьи А. С. замелькали на страницахъ специальныхъ журналовъ, устилая ему путь къ славѣ въ области приложеній электричества? Нѣтъ, этого не случилось.

Есть два рода людей. Одни имѣютъ слабость къ печатному слову и каждую подчасъ неразработанную мысль стремятся закрѣпить опредѣленными формами; другіе работаютъ въ тиши лабораторій, и только настоятельныя требованія почти насильно заставляютъ ихъ браться за перо. А. С. впадалъ въ эту послѣднюю крайность. Онъ не любилъ писать. Мнѣ самому случалось, подъ вліяніемъ какой либо смѣлой мысли, высказанной покойнымъ, спрашивать, не предполагаетъ ли онъ развить эту мысль въ одномъ изъ специальныхъ журналовъ, и на это получался неизмѣнно одинъ и тотъ же отвѣтъ: «какже, думаю; но руки не доходятъ». Кромѣ первой работы, я могу указать на коротенькую замѣтку: «Случай

превращенія тепловой энергіи въ механическую», помѣщенную въ 26 томѣ Ж. Р. Ф.-Х. О., 1894 года, и на двѣ статьи о беспроводномъ телеграфированіи. Одна, подъ заглавіемъ: «Приборъ для обнаруженія и регистрированія электрическихъ колебаній», помѣщена въ 28 томѣ того же журнала за 1896 г., а другая, озаглавленная «Телеграфированіе безъ проводовъ», напечатана во 2 т. трудовъ 1 электротехническаго съѣзда.

Преподавая въ нѣсколькихъ учебныхъ заведеніяхъ, А. С. оставилъ очень мало собственноручно составленныхъ записокъ. Его многочисленныя публичныя лекціи и сообщенія о беспроводномъ телеграфированіи не были напечатаны, и вся исторія открытія, доставившаго А. С. всемірную извѣстность, осталась лишь въ воспоминаніяхъ лицъ, которые были очевидцами событія.

Между тѣмъ А. С. работалъ, не покладая рукъ. Уже съ перваго года пребыванія въ М. О. К. на него возложено самостоятельное веденіе занятій по высшей математикѣ; а черезъ пять лѣтъ, по уходѣ Ѳ. Я. Капустина, къ А. С. перешелъ весь курсъ практической физики. Преподаватель электричества А. С. Степановъ неоднократно заболѣвалъ, и тогда А. С. Поповъ являлся его замѣстителемъ. Кромѣ того, параллельно указанному курсу, онъ читаетъ съ сентября 1890 года лекціи электротехники въ Техническомъ Училищѣ морскаго вѣдомства (нынѣ Морское Инженерное Училище), а нѣсколько лѣтъ спустя (съ 1897 г.) подобный же курсъ и въ М. О. К. Всѣ слушатели А. С. единогласно подтверждаютъ, что онъ не обладалъ пышнымъ краснорѣчіемъ, но за то умѣлъ въ короткихъ и ясныхъ словахъ излагать суть дѣла. Центр тяжести обученія составляли практическія занятія, на которыхъ строго требовалось, чтобы слушатель обстоятельно и детально овладѣлъ работой съ начала до конца. Особенно пріятно было вести бесѣду по окончаніи лекціи, когда А. С., не стѣсненный официальной обстановкой, легко и просто разрѣшалъ задаваемые вопросы. Его проницательный умъ всегда глядѣлъ въ самый корень вещей, и не одинъ неудачникъ—изобрѣтатель *Perpetuum mobile* получалъ отъ А. С. категорическій и убѣдительный отвѣтъ, разомъ рушившій неосуществимыя надежды.

А. С. былъ экспериментаторъ-энергетикъ по существу. Онъ мало интересовался вопросами о реальности физическихъ понятій, о прирожденности и унаслѣдованіи идей, но зато глубоко понималъ значеніе опыта, а превращенія энергіи составляли основу его міровоззрѣнія. Подогрѣтые цилиндры и конусы, катающіеся на слю-

дяной пластинкѣ, представляютъ для посторонняго наблюдателя только любопытный лекціонный опытъ, но стоитъ внимательно прочесть заглавіе статьи: «Случай превращенія тепловой энергіи въ механическую», чтобы понять, въ чемъ видѣлъ авторъ центръ тяжести этой работы.

Какъ одинъ изъ лучшихъ образчиковъ, характеризующихъ способъ мышленія А. С., я приведу слѣдующій случай, имѣвшій мѣсто въ Кронштадтѣ, во время практическихъ занятій по электричеству. Замѣтивъ, что баллистическій гальванометръ очень чувствителенъ, одинъ изъ занимающихся спросилъ, нельзя ли на немъ измѣрить емкость небольшого конденсатора, заряжая послѣдній отъ одного элемента Даніэля. На это былъ полученъ немедленно отвѣтъ: «Можно; вѣдь, это значитъ, что Вы желаете измѣрить приблизительно одинъ эргъ». Въ этой фразѣ отпечатлѣлась оригинальность мышленія ея автора. Одинъ эргъ—количество энергіи, фигурирующее при данномъ измѣреніи; самый же процессъ измѣренія по баллистическому методу (такъ думалъ А. С.) есть лишь эксплуатація измѣрительнымъ приборомъ количества энергіи, запасеннаго въ объектѣ измѣренія. Не правда ли? Какая простая, наглядная и вмѣстѣ съ тѣмъ глубокая точка зрѣнія!

Не смотря на значительное количество обязательныхъ занятій, А. С. отдавалъ лабораторіи почти все свободное время. Отдыхъ не былъ ему знакомъ. Каждое воскресенье, каждый праздничный день, не говоря уже о будняхъ, вы могли застать его въ М. О. К. Онъ самъ наматывалъ проволоку на катушки, сверлилъ и выдувалъ стекло, спаявалъ отдѣльныя части приборовъ, словомъ, собственноручно производилъ большинство мелкихъ работъ, необходимыхъ для его изысканій. Насколько удалось ему овладѣть всѣми приемами работы, можно заключить изъ того, что первыя реле, служившія для опытовъ съ беспроволочнымъ телеграфированіемъ, были сдѣланы изъ старыхъ вольтметровъ Карпантье.

Любимыми темами его работъ были техническія приложенія электричества; А. С. жадно слѣдилъ за всѣмъ, что появлялось въ этой области и съ удивительнымъ умѣньемъ отличалъ то, что обѣщало широкую будущность.

Такъ, въ М. О. К. и въ Морск. Инж. Училищѣ имѣется цѣлая коллекція маленькихъ двигателей, построенныхъ собственноручно А. С. Поповымъ, когда появились первыя указанія о вращающемся магнитномъ полѣ. Лишь только распространилось извѣстіе объ открытіи Рентгена, какъ въ Петербургѣ, въ теченіе одного,



вухъ дней, раскупили всѣ имѣвшіеся въ продажѣ трубки Крукса. Въ Кройштадтѣ нечего было и рассчитывать приобрести подобную трубку. Но это обстоятельство не могло остановить А. С.: при одѣйствіи своего сослуживца С. С. Колотова онъ самъ приготовилъ Рентгеновскую трубку. Съ этой трубкой не только были получены одни изъ первыхъ снимковъ, но удалось констатировать фактъ, что центромъ Рентгеновскаго излученія является флюоресцирующее пятно.

Но самый глубокий слѣдъ въ научныхъ работахъ А. С. оставило открытіе Герца электромагнитныхъ волнъ. Отъ природы склонный къ аналогіямъ и обобщеніямъ, А. С. говорилъ, что нѣчто подобное мелькало у него въ головѣ еще ранѣе опубликованія пытовъ Герца. По ознакомленіи же съ послѣдними, онъ начинаетъ усиленные поиски практическихъ applicatіонъ этихъ волнъ къ передачѣ сигналовъ на значительныя разстоянія. Первые попытки въ этомъ направленіи идутъ не очень успѣшно за неимѣніемъ чувствительнаго приѣмника, но съ открытіемъ Бранли свойства порошковъ увеличивать проводимость подѣ дѣйствіемъ колебательнаго разряда дѣло быстро налаживается.

25 апрѣля 1895 года А. С. читаетъ въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф. О. сообщеніе «Объ отношеніи металлическихъ порошковъ къ электрическимъ колебаніямъ», на которомъ, при демонстраціи пытовъ, уже фигурируетъ знаменитая комбинація когерера и реле. Получая сигналы черезъ толстую каменную стѣну, А. С. категорически утверждаетъ, что задача о передачѣ этихъ сигналовъ на большія разстоянія по существу рѣшена, и дальнѣйшее сводится главнымъ образомъ къ техническому усовершенствованію приборовъ. И онъ былъ правъ, такъ какъ вышеуказанная комбинація реле и когерера оставляетъ въ настоящее время основу каждой приѣмной станціи.

Дальнѣйшія изслѣдованія требовали испытанія различнаго вида передатчиковъ и приѣмниковъ. Служащіе М. О. К. прекрасно помнятъ, какъ при этихъ опытахъ, происходившихъ весной и осенью 1895, года, то и дѣло раздавались звонки приѣмника, то въ саду, прилегающемъ къ классу, то въ различныхъ частяхъ зданія, приводя въ смущеніе всѣхъ, не посвященныхъ въ тайны науки.

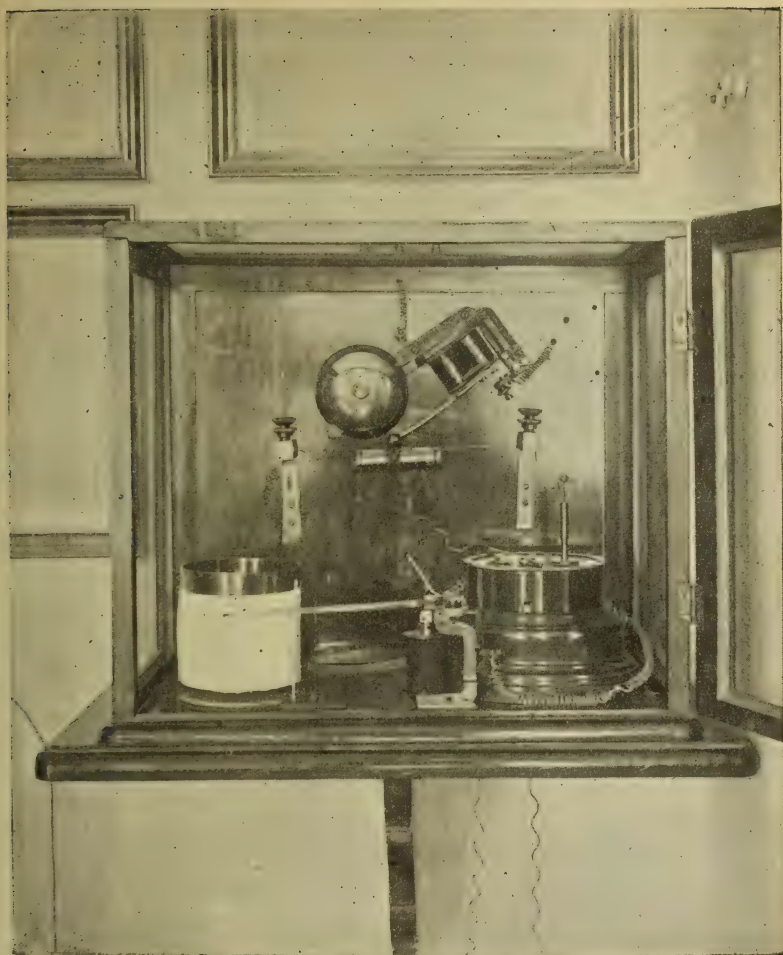
Уже при этихъ опытахъ было замѣчено увеличеніе чувствительности приѣма при присоединеніи вертикальнаго проводника длиною въ нѣсколько метровъ: этимъ положено начало употребленію приѣмнаго провода. Что касается отправительной станціи, то А. С. долго работалъ съ общезвѣстными вибраторами Герца

и ихъ видоизмѣненіями: подъемъ отправительнаго провода значительной длины былъ введенъ имъ въ телеграфированіе нѣсколько позднѣе.

Хотя вышеописанные опыты производились при разстояніи въ нѣсколько десятковъ сажень, но А. С. ни на минуту не сомнѣвался, что, при увеличеніи мощности отправительной станціи, можно получать сигналы на весьма большомъ разстояніи. Не располагая средствами для устройства подобной станціи, онъ провѣрилъ эту идею необычайно остроумнымъ путемъ, обратившись къ природѣ съ ея могучими естественными источниками электрическихъ колебаній въ видѣ грозовыхъ разрядовъ. Рис. 1 показываетъ схему распредѣленія отдѣльныхъ частей, а рис. 2 общій видъ прибора, установленнаго лѣтомъ того же 1895 года на метеорологической станціи СПб. Лѣсного Института и названнаго грозоотмѣтчикомъ.

Этотъ приборъ представляетъ ту же схему реле и когерера, о которой упоминалось выше. Для уловленія колебаній, надъ крышей зданія, сажени на 4 выше всѣхъ прочихъ металлическихъ частей, поднять проводникъ, который затѣмъ на изоляторахъ проведенъ въ комнату и присоединенъ къ точкѣ А. Электрическія колебанія, попадая на проводникъ, проходятъ черезъ когереръ АВ въ землю. Подъ дѣйствіемъ ихъ когереръ становится хорошо проводящимъ, а батарея PQ посылаетъ токъ по контуру PABQ въ электромагнитъ реле. Хотя этотъ токъ не достигаетъ значительной силы, но онъ все таки достаточенъ, чтобы заставить электромагнитъ реле притянуть якорь и этимъ замкнуть контактъ въ точкѣ С. Вновь образовавшійся замкнутый контуръ PDCQ имѣетъ малое сопротивленіе, а потому батарея отвѣтвляетъ въ него токъ значительной силы. Этотъ токъ дѣйствуетъ на пишущій приборъ, перо котораго дѣлаетъ, отмѣтку и на звонокъ, молоточекъ котораго ударяетъ по когереру, разрушаетъ проводимость послѣдняго и тѣмъ приготовляетъ его къ воспріятію новаго разряда. Изученіе записей, сдѣланныхъ этимъ приборомъ, показало, что онъ отмѣчалъ многіе разряды, ускользавшіе отъ невооруженнаго наблюдателя. Имѣются записи, соответствующія грозамъ, происходившимъ за 20—30 верстъ отъ мѣста наблюденія.

Описаніе этихъ наблюденій появилось въ первомъ номерѣ Ж. Р. Ф.-Х. О. за 1896 г., а лѣтомъ того же года газеты оповѣстили о первыхъ опытахъ Маркони, существенныя части станціи котораго оказались тождественными съ частями станціи А. С. Попова. Конечно, при малой распространенности русскихъ жур-



Грозоотмѣтчикъ А. С. Попова.

1895 г.





словъ за границей, нельзя съ достовѣрностью утверждать, что Маркони заимствовалъ у А. С. основную идею пріемника; однако не смотря на шумныя рекламы итальянскаго инженера, *пріоритетъ* А. С. Попова не можетъ быть оспариваемъ.

Съ этого времени имя А. С. идетъ быстрыми шагами къ мировой извѣстности. Его беспроводный телеграфъ вводится въ обиходъ и въ сухопутной арміи. Въ 1900 г. СПб. Электротехническій Институтъ удостоиваетъ А. С. званія почетнаго инженеръ-

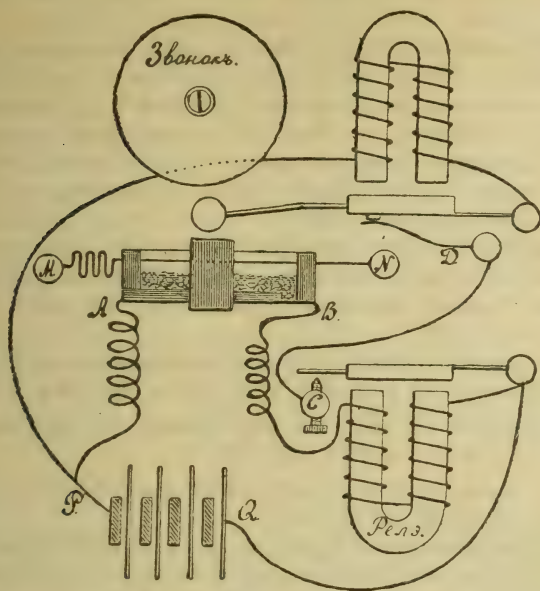


Рис. 1.

электрика, а въ слѣдующемъ году приглашаетъ его профессоромъ на кафедру физики. Отдавая большую часть свободнаго времени организаціи дѣла преподаванія, А. С. не прекращаетъ занятій по разработкѣ вопроса о безпроводномъ телеграфированіи. И если бы не тяжелое положеніе, въ которомъ оказались наши высшія учебныя заведенія, то, можетъ быть, не одна смѣлая и глубокая мысль увидѣла бы свѣтъ въ его твореніяхъ. Этому не суждено было случиться, и русская наука, въ лицѣ А. С. Попова, потеряла одного изъ самыхъ храбрыхъ піонеровъ, потеряла «лучшаго изъ вождей», какъ было сказано на его могилѣ.

Кронштадтъ. Минный Офицерскій Классъ.

## Списокъ трудовъ А. С. Попова.

### I. Сочиненія, написанныя самимъ А. С. Поповымъ.

1. Условія наивыгоднѣйшаго дѣйствія динамо-электрической машины. Электричество, т. 4, 1883 г., № 15, стр. 173—175 и № 16, стр. 183—185.
2. Письмо въ редакцію. Содержитъ возраженія на статью Лаффарга: «Регулированіе потенциала въ цѣпи при распредѣленіи электричества съ центральныхъ станцій». Электричество, т. 13, 1892 г., № 3, стр. 48.
3. Случай превращенія тепловой энергіи въ механическую. Ж. Р. Ф. Х. О., т. 26, 1894 г., стр. 331—334.
4. Приборъ для обнаруженія и регистрированія электрическихъ колебаній. Ж. Р. Ф.-Х. О., т. 28, 1896 г., стр. 1—14. (Извлеченіе изъ этой статьи помѣщено въ журналѣ «Электричество», т. 17, 1896 г., № 13—14, стр. 177—180).
5. Приборъ для обнаруженія и регистрированія электрическихъ колебаній. Метеорологическій вѣстникъ, т. 6, 1896 г., № 3, стр. 61—67.
6. An Application of the Coherer. Письмо въ редакцію журнала Electrician. Т. 40, 1895 г., № 1021, стр. 235.  
Содержитъ наиболѣе существенныя выдержки изъ статьи, помѣщенной въ Ж. Р. Ф.-Х. О., т. 28, 1896 г., стр. 1—14.
7. О телеграфированіи безъ проводовъ. (Стенографированное сообщеніе, читанное 19 октября 1897 г. въ Электротехническомъ Институтѣ). Электротехнический Вѣстникъ, т. 4, 1897 г., № 48, стр. 499—509.
8. Телеграфированіе безъ проводовъ. Физико-математическій ежегодникъ, вып. 1, 1900 г., стр. 100—121.
9. Телеграфированіе безъ проводовъ. Труды I электротехническаго съѣзда, т. 2, стр. 288—309. (Эта статья реферирована въ журналѣ «Электричество», т. 21, 1900 г., № 15—16, стр. 217).
10. Инструкція къ употребленію приборовъ телеграфированія безъ проводовъ. Извѣстія по минному дѣлу, вып. 37, 1900 г., стр. 179—199.
11. Application directe d'un récepteur téléphonique à la télégraphie sans fil. Par MM. Poroff et Ducretet. С. Р., т. 131, 1900 г., стр. 1296—1298.  
Кромѣ того имѣются слѣд. литографированныя руководства:
12. Задачи по курсу электричества, читанному въ 188 $\frac{1}{2}$  году въ М. О. К. in 16°, 23 стр.
13. Читенія объ электричествѣ 1885—1886 г. Введеніе къ курсу электрическаго освѣщенія, in 8°. (Эти лекціи составляли краткій курсъ для минныхъ механиковъ. Единственный сохранившійся экземпляръ не полонъ, а именно оборванъ на 168 стр.).



14. Курсъ практической физики М. О. К. in 8°, 262 стр. (Единственный сохранившійся экземпляръ этихъ лекцій также не полонъ, а именно начинается съ 61 стр., т. ч. заглавіе приведено приблизительно).

I. Сочиненія, составленныя по лекціямъ или указаніямъ А. С. Попова.

1. Объ электродвигателяхъ постоянного тока. Составили лейтенанты В. Петровъ и Д. Макаровъ по лекціямъ А. С. Попова, читаннымъ въ М. О. К. весною 1897 г. Морской сборникъ, 1897 г., неоф. отд. № 7, стр. 95—131, № 8, стр. 107—141.

2. Динамо-машины и электродвигатели. Литограф. записка, in 4°, 214 стр. Составлены по лекціямъ, читаннымъ А. С. Поповымъ въ 1898—99 г. (Эти записки переизданы безъ измѣненій въ 1903 г.).

3. Электротехника, курсъ I класса механич. отдѣла М. И. У. Литограф. записка, in 4°, 704 стр.

4. Телеграфированіе безъ проводовъ А. С. Попова. Очеркъ работъ русскихъ по электротехникѣ съ 1800 по 1900 годъ, стр. 70—76. Эта книга имѣется во французскомъ переводѣ подъ заглавіемъ: «*Aperçu sur les travaux des russes dans l'électricité et ses applications à partir de l'année 1800 à 1900*».

5. Телеграфированіе безъ проводовъ. Литогр. зап. in 4°, 105 стр., составлены по лекціямъ, читаннымъ А. С. Поповымъ въ 1902—1903 г.

6. Физика. Лекціи, читанныя на I курсѣ Электротехническаго института 1902—1903 г., литогр. зап. in 8°, 445 стр. (Эти лекціи переизданы въ 1904 г., in 8°, 504 стр.).

7. Физика. Лекціи, читанныя на II курсѣ Электротехническаго института 1901—1902 г., литогр. зап. in 8°, 452 стр. (Эти лекціи переизданы въ 1903/4 г., in 8°, 720 стр.).

Кромѣ того подъ редакціей А. С. Попова изданы:

8. Начала телеграфированія безъ проводовъ. Переводъ съ нѣмецкаго нѣсколькихъ главъ книги Righi und Dessau: «*Die Telegraphie ohne Draht*» И. Н. Рыбкина, in 8°, 55 стр., 1905 г.

9. Работы по беспроволочной телеграфіи. Переводъ съ нѣмецкаго статей проф. Слаби, помѣщенныхъ въ *Elektrotechnische Zeitschrift*, студента С. Н. Петрова, in 8°, 89 стр., 1905 г.

10. Радій и радиоактивные вещества. Переводъ съ французскаго диссертаціи Склодовской-Кюри, студ. С. Н. Петрова, in 8°, 125 стр., 1905 г.

---

## ДѢЯТЕЛЬНОСТЬ А. С. ПОПОВА ПО УСТРОЙСТВУ БЕЗПРОВОЛОЧНАГО ТЕЛЕГРАФА ВО ФЛОТѢ.

И. Г. ЭНГЕЛЬМАНА.

Докладъ, читанный въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О., 24 января 1906 г.

Настоящій докладъ о дѣятельности А. С. Попова по введенію и устройству беспроволочнаго телеграфа во флотѣ, который мнѣ предложено сдѣлать моимъ непосредственнымъ начальствомъ Миннаго Офицерскаго класса вслѣдствіе любезнаго приглашенія Физическаго Отдѣленія Р. Ф.-Х. О., я не могъ за недостаткомъ времени приготовить настолько полно, насколько позволяетъ огромный матеріалъ, имѣющійся въ Морскомъ Министерствѣ; поэтому я принужденъ предложить Вашему вниманію въ настоящемъ докладѣ скорѣе личныя мои воспоминанія, а также и нѣкоторыя данныя, любезно сообщенныя мнѣ ближайшими сотрудниками Александра Степановича Е. Л. Коринфскимъ и П. Н. Рыбкинымъ.

А. С. Поповъ послѣ изобрѣтенія въ апрѣлѣ 1895 г. своего прибора, обнаруживающаго электромагнитныя колебанія и названнаго «грозоотмѣтчикомъ», продолжалъ работы по его дальнѣйшей разработкѣ.

Въ Мартѣ 1897 г. А. С. въ своей лекціи, прочитанной въ Кронштадтскомъ Морскомъ Собраніи, сообщая о результатахъ своихъ работъ, высказалъ увѣренность въ возможности телеграфирования <sup>1)</sup> безъ проводовъ, имѣющаго особенно большое значеніе для флота, какъ новый способъ сообщенія между боевыми судами, которыя до того пользовались очень примитивными и не совершенными способами для переговоровъ: днемъ помощью флаговъ ночью помощью различныхъ свѣтовыхъ сигналовъ, при чемъ дальность передачи ограничивалась дальностью видимости сигнала помощью зрительной трубы.

---

<sup>1)</sup> Впервые эта мысль была высказана А. С. въ Апрѣлѣ 1895 г. въ засѣданіи Ф. О.

Въ этомъ же году А. С. получилъ средства отъ Морского Министерства и произвелъ рядъ опытовъ въ болѣе широкихъ размѣрахъ въ теченіи лѣтнаго плаванія Учебно-Миннаго Отряда на развундскомъ рейдѣ.

Опыты заключались въ передачѣ сигналовъ воспроизведеніемъ колебательныхъ разрядовъ и обнаруживаніемъ ихъ помощью уже несколько измѣненнаго «грозоотмѣтчика». На островѣ Тайкаръ-Сари былъ установленъ вибраторъ-отправительная станція, а на паровомъ катерѣ обнаруживатель-пріемная станція. При высотѣ антенны въ 4 сажени дальность получалась до 3 верстъ. Затѣмъ пріемная станція была установлена на крейсерѣ «Африка», гдѣ при высотѣ провода 8 сажень, дальность получалась до 5-ти верстъ. Во второй половинѣ лѣта отправительная станція была установлена на учебномъ суднѣ «Европа», а къ пріемной станціи былъ присоединенъ пишущій аппаратъ Морзе.

Эти опыты дали рядъ наблюденій, указаній, пользуясь которыми А. С. могъ продолжать свои работы по улучшенію какъ самихъ аппаратовъ, такъ и методовъ телеграфированія.

Считаю не лишнимъ подчеркнуть то обстоятельство, что полученные результаты должны быть признаны вполне благопріятными, если принять во вниманіе, что А. С. израсходовалъ лишь до 900 рублей, пользуясь многими приборами физическаго кабинета Миннаго Офицерскаго класса, тогда какъ Маркони уже въ этомъ году издержалъ до 6000 рублей.

Тѣ пути, по которымъ шелъ А. С., тѣ идеи, которыя у него возникали, какъ оказалось въ концѣ концовъ, были вѣрны; но его планы и идеи не могли быстро и полно осуществляться по изложеннымъ выше причинамъ; многое онъ предвидѣлъ раньше, что послѣдствіемъ стало достояніемъ иностранныхъ работниковъ.

О результатахъ своихъ лѣтнихъ опытовъ А. С. сообщилъ въ рядѣ лекцій, прочитанныхъ имъ въ теченіи зимы 1897/98 гг., въ различныхъ учрежденіяхъ и обществахъ.

Лѣтомъ въ 1898 году опыты на судахъ Учебно-Миннаго Отряда продолжались. Были уже сконструированы двѣ полныя станціи съ приборами лабораторнаго типа, которыя устанавливались—одна на томъ же островѣ Тайкаръ-Сари или на учебномъ суднѣ «Европа», другая на крейсерѣ «Африка». Наибольшее разстояніе было достигнуто до 7—8 верстъ. Въ концѣ лѣта станціями уже пользовались для передачи служебныхъ радіограммъ. Выяснилась полная



возможность переговариваться во время тумана, сырой погоды, шторма, когда обычные сигнальные средства не пригодны.

Въ январѣ 1899 года А. С. въ своемъ докладѣ въ Минный Отдѣлъ Морского Техническаго Комитета, сообщалъ о результатахъ своихъ работъ, о ходѣ развитія беспроволочнаго телеграфа заграницей и о тѣхъ средствахъ и пособіяхъ, которыя необходимы для дальнѣйшихъ работъ у насъ во флотѣ. Между прочимъ онъ сообщилъ, что французскій инженеръ Дюкрете, интересовавшійся его работами еще съ 1895 года, и возстановившій первенство изобрѣтенія за нимъ, могъ бы успѣшно выдѣлывать приборы какъ для пріемной, такъ и отправительной станціи; кромѣ того А. С. доносилъ, что необходимо ввести приборы беспроволочнаго телеграфа на боевыхъ судахъ флота, въ приморскихъ портахъ, на маякахъ и прочихъ случаяхъ. Въ виду всего изложеннаго А. С. указывалъ на необходимость теперь-же организовать подготовку личнаго состава. На основаніи этого доклада было разрѣшено заказать три станціи у Дюкрете.

Къ лѣтнимъ опытамъ въ 1899 году, которые намѣтилъ А. С., нѣкоторые приборы были выписаны изъ за границы, пріемные аппараты и другія части были выдѣланы мастерской Лейтенанта Колбасьева въ Кронштадтѣ. Опыты производились въ Кронштадтѣ со станціями, установленными на фортахъ и на миноносцѣ № 115 подъ командой Лейтенанта Колбасьева. Къ этимъ опытамъ былъ приглашенъ кромѣ П. Н. Рыбкина завѣдывающій телеграфной частью Крѣпости Кронштадта Капитанъ Троицкій, который и оставался сотрудникомъ А. С. въ 1899 и 1900 гг.

Лѣтомъ, когда А. С. получилъ командировку за границу, производство части опытовъ было имъ поручено Капитану Троицкому и П. Н. Рыбкину. Во время опытовъ, направленныхъ къ полученію болѣе большихъ разстояній передачи, Троицкому и Рыбкину пришла идея вмѣсто реле включить телефонъ, что и положило начало изобрѣтенію Александромъ Степановичемъ телефоннаго пріемника, который онъ скомбинировалъ изъ особаго радіокондуктора, батареи и двухъ телефоновъ. По его проѣкту телефонный пріемникъ былъ сдѣланъ Дюкрете, который назвалъ его именемъ Попова и въ 1900 году демонстрировалъ въ Парижѣ на съѣздѣ электротехниковъ.

Осенью того-же 1899 года Александръ Степановичъ съ П. Н. Рыбкинымъ ѣздили въ Черное море, гдѣ продолжали свои опыты;

станція были на броненосцахъ «Георгій Побѣдоносецъ» и «Три Святителя» съ приборами, полученными отъ Дюкрете.

Глубокой осенью 1899 года броненосецъ береговой обороны «Генераль Адмираль Апраксинъ» во время снѣжной мятели выскочилъ на камни у южной оконечности острова Гогланда. Положеніе броненосца было очень серьезно; работы по его спасенію должны были затянуться на всю зиму, а потому возбудился вопросъ объ устройствѣ сообщенія острова съ материкомъ. Нельзя было и думать о прокладкѣ кабеля въ виду появившагося льда, а потому было поручено А. С. и П. Н. Рыбкину поѣхать и попытаться установить сообщеніе между Гогландомъ и Коткой помощью беспроволочнаго телеграфа. Кромѣ того были командированы минные офицеры Капитанъ 2 ранга Залѣвскій и Лейтенантъ Реммертъ. Всѣ необходимые приборы на Гогландъ были доставлены на ледоколѣ «Ермакъ». Изъ нижнихъ чиновъ были командированы 2 минныхъ квартирмейстера, 6 телеграфистовъ-саперъ.

А. С. и Лейт. Реммертъ были на станціи въ Коткѣ, Кап. 2 ранга Залѣвскій и П. Н. Рыбкинъ на Гогландѣ. Приборы были взяты большею частью лабораторные, а приѣмникомъ служилъ телефонный приѣмникъ, скомбинированный и сдѣланный самимъ А. С. Послѣ ряда опытовъ А. С. 25 января 1900 года сообщилъ телеграммой изъ Котки на имя Завѣдывающаго Миннымъ Офицерскимъ классомъ слѣдующее: «Сегодня получилъ всѣ отвѣтныя телеграммы Гогланда. Камень передній удаленъ. Командиръ. Ермакъ ушелъ за рыбаками 4 утра. Рыбкинъ. Поповъ». Дальность передачи была 37 миль. Устройство телеграфнаго сообщенія очень много способствовало успѣху работъ по спасенію броненосца.

Съ этого момента можно считать начало практическаго примѣненія беспроволочнаго телеграфа у насъ во флотѣ и вообще въ Россіи.

Весной 1900 года были организованы занятія въ Минномъ Офицерскомъ классѣ какъ съ обязательными слушателями класса, такъ и съ минными офицерами. Нисшій персоналъ готовился изъ минныхъ квартирмейстеровъ.

Въ началѣ этого-же года Управляющій Морскимъ Министерствомъ сдѣлалъ распоряженіе о введеніи беспроволочнаго телеграфа на боевыхъ судахъ флота въ постоянное снабженіе судовъ.

Весь 1900 годъ А. С. посвятилъ подготовкѣ различныхъ установокъ, организовалъ при Кронштадтскомъ портѣ особую мас-

физич. общ. XXXVIII,



терскую для ремонта и выдѣлки приборовъ, мастеромъ которой по его рекомендаціи былъ приглашенъ Е. Л. Коринфскій (товарищъ А. С. по университету). Для учебной цѣли станціи были устроены въ Кронштадтѣ на Морскомъ телеграфѣ въ зданіи Инженернаго училища Императора Николая I-го, въ Минномъ офицерскомъ классѣ и въ Ораніенбаумѣ въ зданіи, принадлежащемъ сухопутному вѣдомству около спасательной станціи.

Въ 1900 году осенью были получены новыя три станціи выдѣлки Дюкрете съ измѣненными пріемными аппаратами и установлены на эскадренныхъ броненосцахъ «Полтава», «Севастополь» и крейсерахъ «Громобой», которые ушли въ Тихій Океанъ. Это были первыя установки на боевыхъ судахъ флота.

Отправительная станція состояла изъ двухъ спиралей Румкорфа системы Дюкрете, турбиннаго ртутнаго прерывателя съ особымъ ключемъ. Пріемная станція модель 1900 года состояла изъ когерера Попова-Дюкрете, ударника, поляризованнаго реле, аппарата Морзе-Дюкрете, которые были зашунтованы брусками прессованнаго кремнія съ коксомъ. Къ станціи отпускаясь телефонный пріемникъ А. С. Попова. Вся станція размѣщалась въ одномъ изъ помѣщеній батарейной палубы; проводникъ ординарный поднимался на рейкъ.

Въ 1901 году было сдѣлано нѣсколько установокъ на судахъ Балтійскаго флота (Императ. яхт. «Штандартъ», «Аскольдъ», «Варягъ», эскадрен. брон. «Императоръ Николай I»), при чемъ были установлены приборы, изготовленные мастерской Кронштадтскаго Порта. Ртутный турбинный прерыватель былъ замѣненъ моторнымъ прерывателемъ типа Дюкрете. Въ пріемной станціи поляризованное реле было замѣнено магнитнымъ, болѣе чувствительнымъ и болѣе удобнымъ для регулировки.

Кронштадтская мастерская выдѣлывала приборы по образцамъ Дюкрете, но съ каждымъ годомъ нѣкоторыя детали мѣнялись по указанію А. С. или по инициативѣ Е. Л. Коринфскаго.

На крейсерахъ «Новикъ» и эскадр. брон. «Пересвѣтъ», уходившихъ на Дальній Востокъ, были установлены приборы, работы Дюкрете, модели 1901 года. Морское Министерство въ виду ограниченнаго средствъ нашей мастерской принуждено было заказывать станціи и Дюкрете въ Парижѣ, который не терялъ связи съ А. С. и ежегодно вводилъ тѣ или другія усовершенствованія.

Въ 1901 году къ эскадрѣ Тихаго Океана присоединились эскадрен. бронен. «Полтава», «Севастополь» и крейсеръ «Громобой»,



имѣвшіе, какъ я упомянулъ выше, первыя судовыя станціи. По распоряженію начальника эскадры станціи были перенесены съ «Полтавы» на крейсеръ «Россія» и съ «Севастополя» на эскадрен. бронен. «Петропавловскъ». Въ то время я былъ миннымъ офицеромъ на крейсерѣ «Россія». Весь наличный составъ минныхъ офицеровъ на судахъ эскадры Тихаго Океана, которымъ приходилось дѣлать установки станцій, въ общихъ чертахъ былъ знакомъ съ работами А. С.; но мнѣ, какъ и другимъ, надо было одновременно начать учиться деталямъ и устанавливать. Съ одной стороны несовершенство приборовъ, съ другой — недостаточная подготовка были причиной тому, что получаемыя дальности были ограничены.

Во второй половинѣ 1901 года А. С. былъ приглашенъ профессоромъ физики въ Электротехническій Институтъ Императора Александра III; высшее Морское Начальство поставило А. С. условіе, чтобы онъ продолжалъ свою дѣятельность по усовершенствованію беспроволочнаго телеграфа.

Въ 1902 году Кронштадтская мастерская выполнила огромную сравнительно со своими средствами работу; ею было выдѣлано до 12 полныхъ станцій для Балтійскаго флота, большею частью на судахъ эскадры Контръ-Адмирала Бар. Штакельберга, которая осенью ушла изъ Россіи на Дальній Востокъ. Эти станціи были снабжены уже сложной схемой какъ въ отправительной, такъ и приѣмной станціи, допускающей настройку. Въ виду спѣшности работъ и того, что личный составъ не былъ достаточно подготовленъ (обученіе въ Минномъ офицерскомъ классѣ и тогда еще затруднялось недостаточнымъ числомъ приборовъ), А. С. испросилъ разрѣшенія идти съ эскадрой на два мѣсяца Е. Л. Коринфскому, который могъ бы закончить установки, подготовить личный составъ въ пути и самъ на дѣлѣ ознакомиться съ особенностями установокъ во время переходовъ.

Въ этомъ же году къ эскадрѣ Тихаго Океана присоединился эскадренный броненосецъ «Пересвѣтъ», на которомъ изъ Франціи были доставлены до десяти станцій выдѣлки Дюкрете модели 1901 года для судовъ эскадры Тихаго Океана.

На всѣхъ большихъ судахъ эскадры были установлены вновь полученныя станціи. Намъ всѣмъ много помогъ минный офицеръ Лейтенантъ Берлингъ, командированный Министерствомъ на эскадру Тихаго Океана, такъ какъ онъ въ 1901 году принималъ участіе въ опытахъ, произведенныхъ А. С. въ Черномъ морѣ, гдѣ были

получены значительныя для того времени дальности до 100 миль <sup>1)</sup>. Успѣху примѣненія телеграфа въ Тихомъ Океанѣ мѣшала опять неподготовленность личнаго состава, главнымъ образомъ—трудность обучить нижнихъ чиновъ. Мы, минные офицеры эскадры уже ознакомились съ дѣломъ, но нижнихъ чиновъ было трудно подготовить. Первое время чуть ли не на всѣхъ судахъ станціи работали только тогда, когда у аппаратовъ сидѣли офицеры, но такъ какъ все время нельзя было намъ быть у станцій, то часто бывало, что станціи не отвѣчали на вызовъ.

Опыты въ Учебно-Минномъ Отрядѣ не прекращались и велись ежегодно, подъ руководствомъ А. С., П. Н. Рыбкинымъ.

Въ 1903 году мастерской Кронштадтскаго порта выдѣлано до 11—12 станцій, при чемъ на Дальній Востокъ были посланы станціи во Владивостокъ, П.-Артуръ, на крейсера «Лена», «Ангара».

Въ Транзундѣ для опытовъ была устроена опытная станція на островѣ Тупоранъ-Сари и специально для опытныхъ рейсовъ былъ назначенъ минный крейсеръ «Посадникъ». Въ опытахъ, кромѣ П. Н. Рыбкина, принималъ участіе лейт. Леонтьевъ І. Въ этомъ же году въ приемныхъ аппаратахъ начали примѣнять когереры съ низкимъ критическимъ вольтажемъ, а потому былъ введенъ потенциометръ.

На эскадренномъ броненосцѣ «Цесаревичъ» и крейсерахъ «Баянъ», построенныхъ въ La Seyne, установлены станціи Дюкрете модели 1903 года.

Въ 1904 году при спѣшномъ приготовленіи 2-ой эск. Тихаго Океана возбудился вопросъ, какой системой беспроволочнаго телеграфа снабжать суда. Усилій А. С. и его немногочисленныхъ помощниковъ, при недостаткѣ въ техническихъ средствахъ, не хватало для болѣе широкаго развитія беспроволочнаго телеграфа въ техническомъ отношеніи, а потому у насъ въ Россіи съ каждымъ годомъ дѣло все таки отставало. Быстрый прогрессъ беспроволочнаго телеграфа за границей системъ Маркони, Слаби-Арко, Браунъ-Сименса объясняется тѣмъ, что тамъ все дѣло было поставлено на широкую коммерческую почву, и работало не одинъ, не два, а цѣлый рядъ ученыхъ и техниковъ.

У насъ, хотя и были случаи передачи на большія разстоянія, но все же приборы и вся система требовала большаго техничес-

<sup>1)</sup> Съ этого года и до настоящаго времени въ Черноморскомъ флотѣ заведывалъ станціями беспроволочнаго телеграфа, устанавливалъ новыя и производилъ опыты лейтенантъ Кедринъ, бывшій также сотрудникомъ А. С.

аго совершенства, чтобы можно было гарантировать определенную дальность. Кроме того какъ Кронштадтская мастерская, такъ и фирма Дюкрете не могли бы выполнить срочнаго, большого заказа.

Вслѣдствіе этихъ причинъ Морскому Министерству пришлось сдѣлать выборъ между двумя наиболѣе совершенными системами: «Телефункенъ» (Слаби-Арко-Браунъ-Сименсъ) и Маркони. Условія «Телефункенъ» были болѣе подходящія, и у насъ во флотѣ многие считаютъ, что эта фирма, чуждая крикливой рекламы, лучше можетъ удовлетворить предъявленнымъ требованіямъ, почему на всѣхъ большихъ боевыхъ судахъ 2-ой эскадры и были установлены станціи системы «Телефункенъ».

Кронштадтская-же мастерская сдѣлала установки станцій системы А. С. на 12-ти миноносцахъ, вошедшихъ въ составъ 2-й эскадры, и для береговой станціи Гельсингфорса. На приёмной станціи были примѣнены двойные размыкатели въ цѣпяхъ когерера, реле, ударника и аппарата Морзе. Кроме того Е. Л. Коринфскій принималъ участіе въ установкѣ станцій и на остальныхъ судахъ.

Въ этомъ году были устроены береговыя станціи въ С.-Петербургѣ въ Дерябинскихъ казармахъ, Ревелѣ и Либавѣ, при чемъ были установлены станціи Дюкрете модели 1904 года.

А. С. послѣ введенія у насъ во флотѣ системы «Телефункенъ» оставался членомъ сотрудникомъ Миннаго Отдѣла Морского Техническаго Комитета, иначе сказать, экспертомъ, и его указаніями и мнѣніями продолжали руководствоваться на пользу общаго дѣла.

Въ Черномъ морѣ до послѣдняго времени почти всѣ суда снабжены беспроволочнымъ телеграфомъ системы А. С. большею частью выдѣлки Дюкрете.

А. С. все время руководилъ занятіями офицеровъ въ Минномъ офицерскомъ классѣ по беспроволочному телеграфу, не смотря на свою службу въ послѣдніе годы въ Электротехническомъ Институтѣ; ассистентомъ его оставался П. Н. Рыбкинъ; кроме него въ 1903/4 году былъ при занятіяхъ Лейт. Леонтьевъ, а въ 1904/5 былъ я.

Не смотря на рядъ трудностей отъ самыхъ разнообразныхъ причинъ дѣло примѣненія беспроволочнаго телеграфа во флотѣ поставлено на твердую почву.

А. С. ежегодно дѣлалъ доклады какъ въ Минномъ офицерскомъ классѣ, такъ и въ Кронштадтскомъ Морскомъ Собраніи, въ которыхъ знакомилъ со своими работами и съ прогрессомъ дѣла за-



границей. Въ случаяхъ появленія какихъ либо выдающихся усовершенствованій А. С. сообщалъ въ Минный Отдѣлъ Морского Техническаго Комитета и указывалъ на полезность тѣхъ или другихъ улучшеній, или же разоблачалъ рекламный характеръ много, о чемъ иногда шумѣла общая печать.

А. С. не оставилъ написаннаго труда о своихъ работахъ; читаемый имъ курсъ въ Минномъ офицерскомъ классѣ наскоро записывался слушателями и издавался литографированнымъ.

Въ этомъ краткомъ докладѣ, я надѣюсь, мнѣ все таки удалось, хоть въ общихъ чертахъ, обрисовать дѣятельность А. С. во флотѣ; благодаря его трудамъ беспроволочный телеграфъ былъ введенъ, какъ новое средство въ снабженіе боевыхъ судовъ; и всѣ мы, морскіе офицеры, которые близко соприкасались съ А. С., навсегда сохранимъ чувство истинной признательности къ нему не только, какъ къ нашему учителю, но и какъ къ человѣку, который въ свое время принесъ пользу дорогому для насъ флоту, а своими учеными трудами прославилъ во всемъ ученомъ мірѣ имя истинно русскаго безкорыстнаго, чуждаго громкой рекламы, труженика.

Дорогой для всѣхъ насъ Александръ Степановичъ съ моментомъ своей смерти вступилъ въ новую, безсмертную жизнь, завидный удѣлъ избранниковъ, людей труда и науки, на славу нашей дорогой Родины.

---

# НѢСКОЛЬКО СЛОВЪ О ДѢЯТЕЛЬНОСТИ АЛЕКСАНДРА СТЕПАНОВИЧА ПОПОВА ВЪ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМЪ ИНСТИТУТѢ.

Б. И. ЗУБАРЕВА.

Докладъ, сдѣланный въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 24 января 1906 г.

Принявъ въ первой половинѣ сентября 1901 г. мѣсто профессора физики въ Электротехническомъ Институтѣ А. С. засталъ лабораторію въ части, относящейся къ практическимъ занятіямъ студентовъ, скромно, но умѣло и съ любовью оборудованной В. В. Скобелынымъ, ушедшимъ оттуда при памятныхъ всѣмъ обстоятельствахъ. Благодаря такому, какъ выражается В. В. Лермонтовъ «наслѣдію» А. С. и его помощникамъ не представило труда быстро возстановить эту часть дѣятельности лабораторіи. Что касается другой части, лекціонной, то вслѣдствіе скудности первоначально отпускаемыхъ В. В. Скобелыну средствъ и бывшей для него возможности пользоваться при лекціяхъ пособиями изъ другихъ лабораторій, эта лекціонная часть по необходимости оказалась сравнительно бѣдной. Послѣднее заставило А. С. первый годъ своей дѣятельности въ Э.-Т. И. посвятить работамъ по организаціи лекціонныхъ опытовъ.

На Рождественскихъ каникулахъ 1901 г. происходилъ съѣздъ естествоиспытателей и врачей, на одномъ изъ засѣданій котораго А. С. дѣлалъ докладъ о новѣйшихъ успѣхахъ безпроводнаго телеграфа и между прочимъ впервые демонстрировалъ физикамъ настройку принимающаго провода въ резонансъ съ вибраторомъ. Станціи были установлены одна въ Э.-Т. И. на Ново-Исаакиевской ул., другая въ Физическомъ Институтѣ Университета.

Въ началѣ 1902 г. А. С. производилъ опыты проектированія на облакахъ при помощи морского прожектора, а затѣмъ студенты института нѣсколько вечеровъ подрядъ дѣлали на облакахъ объявленія о своемъ балѣ.

Въ концѣ весенняго полугодія А. С. занялся опытами съ радіемъ, небольшое количество котораго было получено въ это время въ химической лабораторіи института. Результатомъ этого явилось сообщеніе на засѣданіи 7 мая 1902 г. «О приборѣ, регистрирующемъ напряженіе электрическаго поля атмосферы для шаровъ, зондовъ и змѣевъ». Такъ какъ сообщеніе это нигдѣ не было напеча-

тано, а осталось только въ памяти у сравнительно небольшого числа членовъ, бывшихъ на этомъ весеннемъ засѣданіи, то я позволю себѣ повторить въ краткихъ чертахъ содержаніе доклада. 5 mgr. бромистаго радія, помѣщенные на часовое стеклышко и заклеенные тонкимъ листкомъ алюминія, соединяются металлически съ листочкомъ разряднаго электроскопа, разрядникъ котораго отводится, напр. черезъ когереръ приѣмной станціи беспроводнаго телеграфа А. С., въ землю. Если гдѣ либо въ окружающемъ пространствѣ явится зарядъ, напр.,  $+q$ , то радій, іонизируя окружающій воздухъ, заставитъ отрицательное электричество теряться съ электроскопа, и онъ начнетъ заряжаться положительнымъ электричествомъ. Когда электроскопъ зарядится до нѣкотораго потенціала  $V_1 < v = q/r$ , гдѣ  $r$  разстояніе заряда до препарата радія, то листокъ электроскопа коснется разрядника, и электроскопъ разрядится, а затѣмъ подъ вліяніемъ радія опять начнетъ заряжаться. Потеря электрическаго заряда противоположнаго знака, а слѣд. и заряденіе электроскопа будетъ происходить, тѣмъ быстрее, чѣмъ выше потенціалъ  $v$ ; тѣмъ чаще будутъ происходить и удары листочка электроскопа разрядника, а сопровождающіеся при этомъ разряды будутъ вызывать отмѣтки на лентѣ телеграфнаго аппарата. Естественно ожидать пропорціональности между числомъ разрядовъ въ единицу времени и напряженіемъ окружающаго электрическаго поля, что А. С. и удалось доказать на опытѣ, устанавливая заряденную до опредѣленнаго потенціала лейденскую банку на разныхъ разстояніяхъ отъ электроскопа. Слѣдовательно, зная постоянную скорость ленты телеграфа, можно оцѣнивать измѣненія напряженія электрическаго поля атмосферы.

Съ осени 1902 г. А. С. пришлось заняться отстаиваніемъ кредитовъ, испрашиваемыхъ еще проф. В. В. Скобельцынымъ на оборудованіе физической лабораторіи въ новомъ зданіи Э.-Т. И. на Аптекарскомъ островѣ. Въ виду того, что этимъ и такъ очень скромнымъ суммамъ вдругъ стала грозить опасность сокращенія, А. С. пришлось составить списокъ необходимыхъ приборовъ, которыхъ сразу оказалось на сумму большую испрашиваемой и тутъ же А. С. была представлена въ комиссію разсматривавшую этотъ вопросъ, записка озаглавленная: «Общее направленіе курса физики и ближайшія задачи научныхъ работъ въ физической лабораторіи Электротехническаго Института» съ приложеніемъ списка начатыхъ работъ и намѣченныхъ къ исполненію въ физической лабораторіи института. Въ виду несомнѣннаго интереса этого списка я позволяю



бы помѣстить здѣсь, какъ самый списокъ, такъ и сопровождающую его записку.

Занятія по постройкѣ и оборудованію будущей лабораторіи занимали значительную часть свободнаго отъ лекцій и практическихъ занятій со студентами времени А. С. въ теченіи второй половины 1902 года и въ 1903 году. Въ февралѣ и мартѣ 1903 г. А. С. занимался явленіемъ индукціи въ разряженныхъ газахъ и изслѣдовалъ изогнутыя кольцою трубки безъ электродовъ съ разряженнымъ воздухомъ въ качествѣ вибратора и пріемника электрическихъ колебаній. Эти опыты остались незаконченными, такъ какъ на Юингой недѣлѣ пришлось укладывать вещи для перевозки въ новое зданіе. Весь апрѣль и май мы посвятили разсматриванію каталоговъ разныхъ фирмъ и совѣщаніямъ относительно оборудованія лабораторіи приборами, часть которыхъ тогда же начали заказывать. Юингомъ А. С. ѣздилъ на конференцію по беспроводному телеграфу въ Берлинѣ.

По переходѣ въ новое зданіе Э.-Т. И. А. С. пришлось заняться совершенствованіемъ практическихъ работъ для студентовъ, число которыхъ въ 1902 и 1903 г. сильно возросло на первыхъ двухъ курсахъ въ виду увеличившагося пріема. Особое вниманіе было обращено работамъ по электричеству и магнетизму, а также увеличенію числа и разнообразія работъ по общему курсу физики. Общая характеристика этихъ занятій и списокъ поставленныхъ работъ приложены въ I и II выпускахъ «Извѣстій Электротехническаго Института». Изъ этихъ работъ я упомяну здѣсь только о построеніи кривой гистерезиса магнетометрическимъ способомъ Юинга, для чего А. С. былъ выработанъ спеціальныи и очень удобный провоочный реохордъ-коммутаторъ, замѣнившій собою обычный круговой реостатъ съ электролитомъ, употреблявшійся Юингомъ для получения полнаго цикла намагничиванія. Реохордъ этотъ описанъ въ Изв. Э.-Т. И. II вып. стр. 55.

Съ осени 1903 года въ физической лабораторіи института, подъ руководствомъ А. С., С. Я. Лившицъ началъ разрабатывать открытый имъ въ лабораторіи московскаго университета, способъ беспроводнаго телефонированія. Этотъ способъ былъ затѣмъ изложенъ и демонстрированъ на всероссійскомъ электротехническомъ съѣздѣ при посѣщеніи послѣднимъ электротехническаго института, на апрѣльскомъ засѣданіи Ф. О. г. Лившицъ дѣлалъ докладъ о некоторыхъ особенностяхъ искрового разряда и его примѣненіи къ телефонированію безъ проводовъ», какъ результатъ работы подъ

руководствомъ А. С. Во время посѣщенія Э.-Т. И. всероссійскимъ электротехническимъ съѣздомъ, А. С. была произнесена рѣчь о новѣйшихъ успѣхахъ беспроводнаго телеграфирования и о попыткахъ беспроводнаго телефонирования, въ физической лабораторіи института были налажены для демонстраціи различнаго рода пріемники электрическихъ колебаній и детекторы, какъ (то: электролитическій, Рутерфорда и т. п.

На масляной недѣлѣ А. С. читалъ въ институтѣ лекцію объ электрическихъ колебаніяхъ и беспроводномъ телеграфированіи и телефонированіи въ пользу общества вспомошествованія студентамъ Э.-Т. И. и ихъ столовой, а въ посту—подобную же лекцію по приглашенію офицерскаго собранія въ Гренадерскомъ полку.

Въ 1904/5 уч. году А. С. занимался изслѣдованіемъ затуханій электрическихъ колебаній въ вибрирующихъ системахъ при помощи трубки Брауна, причемъ котодный потокъ, находившійся подъ совместнымъ дѣйствіемъ колеблющихся электрическаго и магнитнаго полей, описывалъ на экранѣ трубки болѣе или менѣе правильныя архимедовы спирали, число завитковъ которыхъ и указывало на число колебаній въ затухающей цѣпи. Для цѣлей лабораторныхъ наблюденій этотъ методъ оказался весьма полезенъ, и А. С. этимъ занятіямъ посвятилъ довольно много времени, но когда онъ пытался дѣлать болѣе чистую установку для цѣлей демонстрированія, то ему не удавалось избѣжать появлявшихся при этомъ постороннихъ вліяній; особенно капризно было электрическое поле. Пока источникомъ его служили обкладки лейденскихъ банокъ цѣпи, явленіе было устойчиво, но когда А. С. пытался установить отведенные отъ банокъ диски небольшихъ размѣровъ, чтобы придать болѣе опредѣленное направленіе колеблющемуся катодному пучку, то появлялись какія то постороннія силы, случайно искажавшія картину <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ методъ былъ данъ, но работа оказалась не законченной.

На Рождествѣ 1904 г. А. С. читалъ лекцію объ электрическихъ колебаніяхъ и беспроводномъ телеграфированіи въ присутствіи Генерала Инспектора Инженерныхъ Войскъ въ Николаевской Инженерной Академіи. Здѣсь впервые были показаны избирательное и перекрестное телеграфированіе на учебныхъ станціяхъ Брауна системы «Телефункенъ». Существенная и болѣе новая часть этой

<sup>1)</sup> Какъ мнѣ теперь кажется, здѣсь оказывали случайное электростатическое дѣйствіе тихіе разряды съ болѣе острыхъ краевъ дисковъ, которые, можетъ быть, возможно устранить, покрывъ края болѣе толстымъ слоемъ лака.



екціи была повторена въ докладѣ, читанномъ А. С. весною этого года въ Э.-Т. И. для кружка преподавателей физики.

Весною же 1905 года мы съ А. С. занимались изслѣдованіемъ некоторыхъ вибрирующихъ связанныхъ системъ. Поводомъ для изслѣдованія послужила присланная въ морской техническій комитетъ привилегія на схему, дающую, по словамъ ея автора, незатухающія колебанія; въ этой схемѣ встрѣтилось интересное сочетаніе емкости и самоиндукціи въ курьезномъ соединеніи съ другими частями цѣпи. Сама система не показала никакихъ особенныхъ преимуществъ, а это сочетаніе, вѣроятно, поставленное для затемненія смысла и для возможности взять на что нибудь привилегію, вызвало въ насъ желаніе попробовать нѣсколько болѣе сложныхъ комбинацій.

Въ концѣ августа 1905 г. А. С. прочелъ три интересныхъ лекціи въ Павловскѣ для учителей народныхъ школъ о телеграфѣ, быкновенномъ и безпроводномъ. Особенно первая изъ этихъ лекцій, посвященная выясненію свойствъ электромагнитнаго поля и явленій индукціи токовъ, подчеркнула лишній разъ выдающіяся педагогическія способности А. С. Въ засѣданіи Ф. О. 20 сент. 1905 года А. С. дѣлалъ сообщеніе о волномѣрахъ, служащихъ для опредѣленія періода электрическихъ колебаній. Резюме этого доклада напечатано въ 8 книжкѣ Ж. Р. Ф.-Х. О. Въ октябрѣ 1905 г. А. С. былъ избранъ первымъ директоромъ автономнаго Э.-Т. И. и многотрудныя гражданскія обязанности, выпавшія на его долю, не только не давали ему возможности посвящать свое время лабораторіи, но даже привели его къ совершенно неожиданной и трагической кончинѣ. 31 декабря въ 5 часовъ дня А. С. не стало.

О личности А. С. для всѣхъ насъ глубокоуважаемой и симпатичной я не считаю здѣсь нужнымъ распространяться. Позволю себѣ отнѣнить только одну его черту для меня особенно драгоценную, я говорю о томъ уваженіи къ чужой личности, которое неизмѣнно обнаруживалъ А. С. Всѣ высказываемыя ему мнѣнія подвергались имъ всегда обсужденію, всѣ возраженія принималъ онъ всегда съ величайшимъ вниманіемъ а желанія его сотрудниковъ исполнялись имъ всегда съ трогательною предупредительностью. Потеря А. С., который всегда охотно дѣлился своими знаніями, для насъ, его сотрудниковъ послѣдняго времени, является незабвенной. Память объ А. С. всегда сохранится въ насъ, полныхъ благодарныхъ воспоминаній о всѣхъ совместно проведенныхъ съ нимъ часахъ; тяжелое чувство утраты еще не скоро изгладится.



## Общее направленіе курса Физики и ближайшія задачи научныхъ работъ въ Физической лабораторіи Электротехническаго Института.

Главная задача курса физики—дать основы ученія объ электричествѣ въ такомъ изложеніи, чтобы тѣ глубокіе взгляды [на природу электрическихъ явленій, которые создались, благодаря работамъ М. Фарадея и Д. К. Максвелла, заняли первенствующее положеніе въ наукѣ и послѣ знаменитыхъ опытовъ Г. Герца, не казались не доступными для обыкновенныхъ смертныхъ, а напротивъ являлись руководящими началами въ изученіи электротехники.

Въ настоящее время эта задача становится все болѣе и болѣе осуществимой, благодаря новѣйшимъ успѣхамъ ученія объ электромагнитныхъ волнахъ и объ электрическихъ колебаніяхъ.

Эта новая область электрическихъ явленій, давшая столь поразительные практическіе результаты въ телеграфированіи безъ проводовъ на тысячи километровъ, даетъ въ тоже время столь много новыхъ фактовъ, такъ быстро расширяетъ горизонтъ, что трудно даже предвидѣть предѣлы ея вліянія на ученіе объ электричествѣ. Посему изученіе этого новаго вида электрической энергіи должно занять одно изъ главныхъ мѣстъ въ курсѣ физики.

Прежде всего нужно изложеніе этого отдѣла электрическихъ явленій сдѣлать нагляднымъ; и уже теперь опредѣлился цѣлый рядъ опытовъ и лекціонныхъ приборовъ, которые нужно осуществить.

Систематическое изученіе новыхъ явленій становится возможнымъ только тогда, когда явятся методы и приборы для измѣренія этого рода электрической энергіи; такихъ почти нѣтъ еще, но многіе пути для ихъ разработки уже намѣчены.

Явленія электрическихъ колебаній стоятъ въ столь глубокой и не посредственной связи со свѣтовыми колебаніями, что и въ изложеніи курса, и въ изслѣдованіяхъ не возможно раздѣлить ихъ. Изученіе взаимной связи между свѣтовыми и электрическими явленіями обогатило уже оба отдѣла физики и дало много замѣчательныхъ открытій (откр. Рентгена, Земана и др.), представляющихъ обильный матеріалъ какъ для научной, такъ и практической разработки.

Такимъ образомъ намѣчается рядъ работъ простыхъ и доступныхъ молодымъ начинающимъ специалистамъ—это будутъ испытанія, сравнительная оцѣнка новыхъ измѣрительныхъ методовъ и приборовъ.

Разработка этихъ методовъ и приборовъ, а также ряда текущихъ вопросовъ, связанныхъ съ изложеніемъ курса, легко доступнаго для постепеннаго рѣшенія ихъ должна дать много матеріала для ежедневной будничной работы лаборантовъ и профессора.

Наконецъ цѣлый рядъ открытыхъ, но не объясненныхъ еще явленій въ этой области ученія объ электричествѣ даетъ обильный матеріалъ для болѣе сложныхъ работъ на многіе годы.

Нѣкоторыя изъ нихъ напр., изученіе и техническая разработка различныхъ источниковъ (генераторовъ) электромагнитныхъ волнъ можетъ привести къ совместной работѣ нѣсколькихъ лабораторій Института.

Рѣшеніе всѣхъ затронутыхъ здѣсь задачъ болѣе, чѣмъ гдѣ либо, умѣстно въ лабораторіяхъ Института, но пока ни въ Физической ни въ другихъ лабораторіяхъ нѣтъ необходимыхъ для этого приборовъ, а приборы эти, какъ-то: источники электрической энергіи высокаго потенциала, электрическія измѣрительныя приборы высшей чувствительности, поляризаціонные оптическіе приборы и т. п. представляютъ по сравненію съ другими значительную цѣнность, и только щедрыя затраты могутъ дать условія, необходимыя для плодотворныхъ работъ какъ для цѣлей чистой науки, такъ и техники.

### Списокъ начатыхъ работъ и намѣченныхъ къ исполненію въ Физической лабораторіи Института.

\*1) Возбужденіе электрическихъ колебаній высокаго напряженія при посредствѣ поющей Вольтовой дуги.

\*2) Возбужденіе сравнительно медленныхъ колебаній разрядомъ алюминеваго электролитическаго конденсатора.

\*3) Возбужденіе *непрерывнаго* электрическаго колебанія малой длины волны помощью тихаго разряда Лейденской батареи большой емкости.

4) Явленія гистерезиса магнитнаго и діэлектрическаго въ переменномъ полѣ при большой частотѣ.

\*5) Вліяніе разряда въ разрѣженныхъ газахъ на скорость распространенія свѣта въ нихъ.]

6) Изученіе Гейслеровыхъ и Круксовыхъ трубокъ, какъ конденсаторовъ сравнительно большой емкости при статическомъ состояніи и при колебательномъ разрядѣ.

7) Вліяніе электромагнитныхъ волнъ на непрерывный разрядъ въ разрѣженныхъ газахъ.

8) Вліяніе электромагнитныхъ волнъ на тихій разрядъ, происходящій подъ вліяніемъ лучистой энергіи радія.

\*9) Опредѣленіе омическаго сопротивленія искры при колебательномъ разрядѣ.

10) Опредѣленіе энергіи колебательнаго разряда и распределеніе ея, а также соотношенія между излученной энергіей и энергіей, превращенной въ тепло.

\*11) Поглощеніе энергіи электромагнитной волны резонирующей системой при различныхъ видахъ волны и формахъ самой системы.

\*12) Явленія интерференціи волнъ, возбужденныхъ даннымъ вибраторомъ волнъ, возбуждаемыхъ въ соседнемъ резонаторѣ.

13) Приборы и методы для измѣренія емкостей при колебаніяхъ большой частоты; сравненія емкостей данной системы при различной, но большой частотѣ.

- \*14) Спеціальные методы для измѣренія весьма малыхъ емкостей.
- \*15) Спеціальные методы для измѣренія весьма малыхъ самоиндукцій.
- \*16) Приборъ для опредѣленія частоты колебаній, производимыхъ данными вибраторомъ.
- \*17) Приложение принципа тепловыхъ гальванометровъ къ измѣреніямъ токовъ большой частоты и разработка техническихъ приборовъ для такихъ токовъ.
- \*18) Приложение термоэлементовъ и болометровъ къ измѣреніямъ средней амплитуды электрическихъ колебаній.
- \*19) Лекціонные приборы къ изложенію ученія объ электромагнитныхъ волнахъ и лучахъ.
- 20) Эталоны электромагнитныхъ волнъ — приборы соответствующіе камертонамъ—для настройки двухъ вибраторовъ въ унисонъ.
- 21) Изученіе совмѣстнаго дѣйствія нѣсколькихъ вибраторовъ, близко другъ къ другу расположенныхъ.

---

*NB.* Работы, относящіяся непосредственно къ приложенію электрическихъ колебаній въ телеграфіи безъ проводовъ, здѣсь не поименованы.

Звѣздочками отмѣчены начатыя работы.

---



## Alexandre Stepanowitsch Popoff.

### Nécrologue.

Le  $\frac{31 \text{ Décembre}}{13 \text{ Janvier}}$  est décédé, à cause d'une attaque d'apoplexie,

Alexandre Stepanowitsch Popoff, l'inventeur du télégraphe sans fils, professeur de Physique, directeur de l'Institut Electrotechnique de Pétersbourg et Président de la Société Physico-Chimique Russe. Naquit en 1859 au village de l'Usine de Bogoslawsk, à l'Oural, son père était prêtre. Ayant fini son cours au seminaire ecclésiastique de Perm, il a subi l'examen de maturité au gymnase de la même ville et entra comme étudiant à l'Université de St. Pétersbourg en 1877, dans la section des Mathématiques. En 1883, après avoir reçu ses grades, il a commencé sa carrière de physicien en qualité d'assistant à l'Ecole des Torpilleurs pour les officiers de la marine, à Cronstadt.

Mr. Popoff était un de ces individus, bien rares en tous temps et en tous les pays, qui possèdent le don de pouvoir raisonner indépendamment et une inclination irrésistible à rechercher des vérités scientifiques. Seul, le désir du succès personnel lui manquait; sa modestie innée était si grande que non seulement il ne cherchait pas à réclamer ses inventions, mais un grand nombre de ses recherches n'ont pas été publiées. Le commencement de son activité scientifique coïncidait avec les premières années de l'évolution de l'electrotechnique; cette spécialité naissante attira naturellement l'attention de Mr. Popoff; il prit part à une société pour l'exploitation industrielle de la lumière électrique, et pendant plusieurs années dirigea en été l'installation centrale de l'éclairage électrique de tout le territoire de la Foire de Nijni-Nowgorod. Son premier mémoire scientifique, publié en 1883, se rapportait aussi à la théorie des machines électrodynamiques.

Pendant presque toute sa vie, Mr. Popoff s'adonnait à l'enseignement de la physique et de l'électrotechnique à Cronstadt, tout en continuant ses occupations techniques et scientifiques. En 1887 il prit part à l'expédition en Sibirie, à Krasnoyarsk, pour l'observation de l'éclipse du soleil, organisée par la Société Physico-Chimique Russe. Ses recherches sur la télégraphie sans fils datent de 1895, déjà en avril il a fait une communication à la Société Physico-Chimique sur ses premières expériences, et en automne il a enregistré les orages télégraphiés d'une chambre aux autres, à travers les murs dans

l'édifice de l'Institut Forestier, de St. Pétersbourg. Son rapport a été publié dans le premier numero de 1896 du Journal de la Société Physico-Chimique Russe, et le résumé de ce rapport a été inséré au Journal de Physique en novembre 1897, p. 602. C'est l'unique document confirmant sa priorité d'inventeur, publié à l'étranger.

En Russie, le coutume d'apprécier seulement les innovations venant de l'étranger est si approfondi qu'on ne remarqua l'invention de Mr. Popoff qu'après l'apparition du télégraphe de Marconi. De la sorte, Mr. Popoff a reçu chez nous des récompenses et des titres d'honneur en qualité du premier inventeur du télégraphe de Marconi.

W. Lermantoff.

---

## Изученіе колебательнаго разряда конденсатора при помощи гальванометра.

Н. А. Булгакова.

На засѣданіи Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества, 14 декабря 1904 года, мною былъ показанъ небольшой опытъ, иллюстрирующій вліяніе колебательнаго разряда на показанія гальванометра, по обмоткѣ котораго пробѣгаетъ этотъ разрядъ. Считаю нелишнимъ сообщить объ этомъ опытѣ въ настоящей замѣткѣ.

Для того, чтобы точнѣе изложить дальнѣйшія соображенія, я приведу сначала нѣсколько формулъ, относящихся къ теоріи колебательнаго разряда, а затѣмъ перейду къ описанію опыта.

### § 1. Изслѣдованіе формулъ, относящихся къ теоріи колебательнаго разряда.

Если  $V$  обозначаетъ разность потенциаловъ пластинъ конденсатора,  $R$  — сопротивленіе проводника, соединяющаго пластины при разрядѣ,  $L$  — коэффициентъ самоиндукціи этого проводника,  $C$  — емкость конденсатора, то  $V$  удовлетворяетъ слѣдующему дифференціальному уравненію:

$$\frac{d^2 V}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{LC} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Введемъ обозначеніе

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

При вещественной величинѣ  $\varepsilon$  разрядъ — колебательный, и величина  $V$ , удовлетворяющая уравненію (1) и кромѣ того условіямъ

$$\left. \begin{array}{l} V_0 = V \\ \frac{dV}{dt} = 0 \end{array} \right\} \text{ при } t = 0,$$



имѣетъ слѣдующее выраженіе

$$V = V_0 e^{-\frac{Rt}{2L}} \left\{ \cos \epsilon t + \frac{R}{2\epsilon L} \sin \epsilon t \right\} \dots (3)$$

Величина  $i$ , связанная съ  $V$  зависимостью

$$i = -C \frac{dV}{dt},$$

выражается такъ:

$$i = \frac{V_0}{\epsilon L} e^{-\frac{Rt}{2L}} \sin \epsilon t$$

Періодъ  $T$  полного колебанія опредѣляется формулою

$$T = \frac{2\pi}{\epsilon} \dots (4)$$

Все это указано Сэромъ В. Томсономъ.

Мы остановимся нѣсколько надъ изслѣдованіемъ этихъ формулъ и выведемъ изъ нихъ нѣкоторыя заключенія.

Въ моменты  $t = 0, \frac{T}{2}, T, \frac{3}{2} T, 2 T \dots$

$$i = -C \frac{dV}{dt} = 0$$

и слѣд.  $\frac{d^2V}{dt^2} = -\frac{V}{LC},$

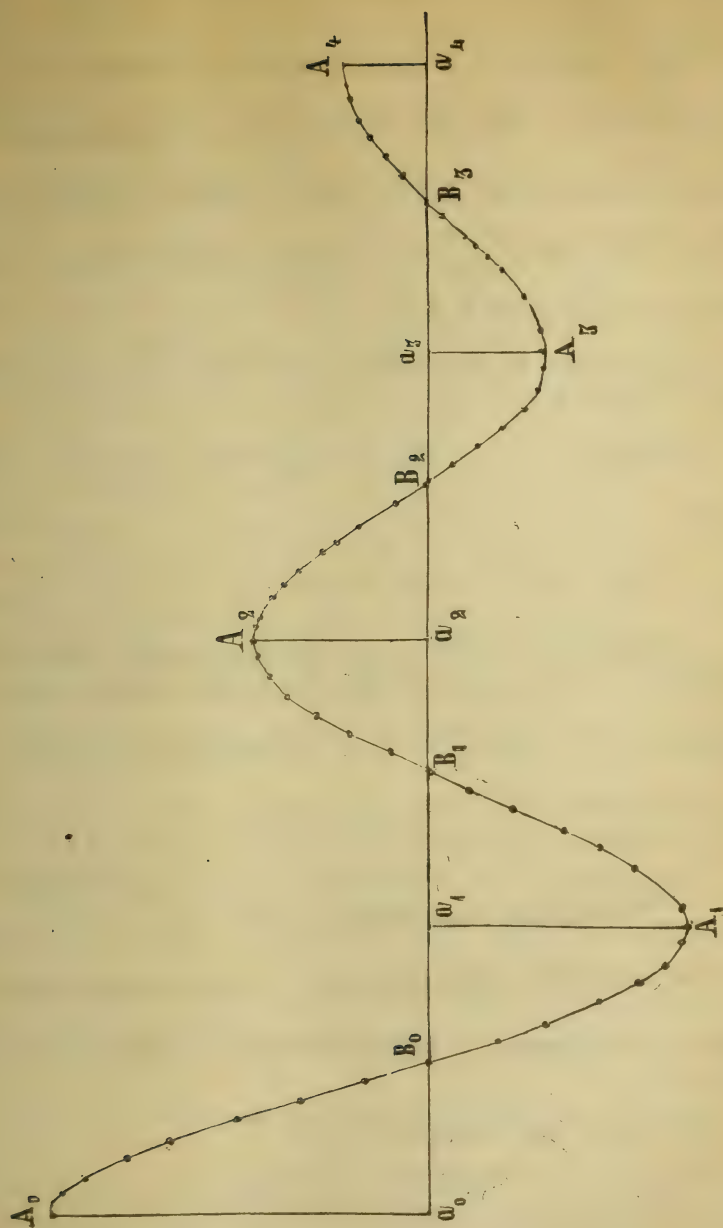
т. е. при положительномъ  $V$  имѣется maximum  $V$ , при отрицательномъ  $V$  — minimum.

Величина  $Q$  заряда пластины конденсатора, равная произведенію  $CV$ , выражается слѣдующею формулою:

$$Q = CV_0 e^{-\frac{Rt}{2L}} \left\{ \cos \epsilon t + \frac{R}{2\epsilon L} \sin \epsilon t \right\} \text{ (См. Черт. на стр. 35).}$$

Если изобразить графически измѣненія величины  $Q$ , откладывая ее по оси ординатъ, и время  $t$  — по оси абсциссъ, то получится волнообразная кривая (черт. 1), причемъ maxima и minima  $Q$  отвѣчаютъ

моментамъ  $t = 0, \frac{1}{2} T, T, \frac{3}{2} T, 2 T$  и т. д. Величины ординатъ



Черт. 1.

$O_0A_0, O_1A_1, O_2A_2, O_3A_3 \dots$ , отвѣчающія этимъ моментамъ, по-  
степенно убываютъ, въ виду присутствія множителя  $e^{-\frac{Rt}{2L}}$  въ  
выраженіи (5). Если бы показатель  $\frac{R}{2L} \cdot \frac{T}{2}$  оказался значитель-  
нымъ, то отступленія кривой отъ оси абсциссъ были бы весьма  
малы. (Такъ, при  $\frac{R}{2L} \cdot \frac{T}{2} = 5$  вторая ордината  $O_1A_1$  была бы  
меньше одной сотой первой).

Остановимся на опредѣленіи тѣхъ точекъ  $B_0, B_1, B_2$  кривой,  
для которыхъ  $Q = 0$ .

Для нихъ 
$$\cos \varepsilon t + \frac{R}{2\varepsilon L} \sin \varepsilon t = 0,$$

и слѣд.

$$\tan \varepsilon t = -\frac{2\varepsilon L}{R} \dots \dots \dots (6)$$

Наименьшее значеніе  $t = t_0$ , удовлетворяющее равенству (6),  
отвѣчаетъ дугѣ  $\varepsilon t_0$ , находящейся во второй четверти окружности  
(tangens  $< 0$ ). Слѣд.  $\frac{\pi}{2} < \varepsilon t_0 < \pi$ , и значить, въ виду (4),

$$\frac{T}{4} < t_0 < \frac{T}{2}$$

Это значеніе  $t = t_0$  соотвѣтствуетъ точкѣ  $B_0$ . Значенія  $t = t_1, t_2 \dots$ , отвѣчающія дальнѣйшимъ точкамъ  $B_1, B_2$  и т. д., отли-  
чаются каждое отъ предыдущаго на  $\frac{T}{2}$ , такъ какъ tangens'ы всѣхъ  
дугъ  $\varepsilon t_1, \varepsilon t_2$  равны, и слѣд. каждая дуга отличается отъ преды-  
дущей на  $\pi$ .

Всѣ точки, для которыхъ  $t < t_0$

$$\text{или } t_{2n-1} < t < t_{2n}.$$

имѣютъ положительную ординату; для всѣхъ точекъ, для которыхъ  
 $t_{2n} < t < t_{n2+1}$ , ордината отрицательная.



Что выражает ордината кривой?

Она выражает зарядъ, остающійся къ данному моменту времени на пластинѣ конденсатора. Разность начальной ординаты  $O_0A_0$  и данной ординаты выражает зарядъ, сошедшій съ пластины и прошедшій чрезъ цѣпь. Для точекъ  $B_0, B_1, B_2 \dots$  эта разность равна первоначальной ординатѣ, и слѣд. протекшій зарядъ равенъ начальному; для точекъ съ положительной ординатой эта разность меньше начальной ординаты  $O_0A_0$ , а для точекъ съ отрицательной ординатой эта разность больше  $O_0A_0$ : для первыхъ количество электричества, протекшее за время  $t$  по цѣпи, меньше первоначальнаго заряда пластины, а для вторыхъ больше.

Если цѣпь замыкается на опредѣленное время  $t'$ , то количество протекшаго электричества окажется больше или меньше начального заряда или равно ему, смотря по тому, на какой части кривой находится точка, для которой  $t = t'$ . Но видъ кривой зависитъ отъ періода и затуханія колебаній, т. е. отъ величинъ  $C, L$  и  $R$ . Если мѣнять емкость, то періодъ будетъ мѣняться; вмѣстѣ съ тѣмъ будутъ измѣнять свое положеніе точки  $A_1, A_2, A_3 \dots$ , а также, конечно, и точки  $B_0, B_1, B_2, \dots$ . Точка, отвѣчающая значенію  $t = t'$ , при постепенномъ измѣненіи  $C$ , будетъ помѣщаться попеременно то на части кривой надъ осью абсциссъ, то подъ этой осью.

Соотвѣтственно этому количество электричества, протекающее за время замкнутія цѣпи, будетъ то меньше, то больше первоначальнаго заряда  $Q_0 = CV_0$ .

Какъ же получить условія, при которыхъ при замкнутіи цѣпи протекаетъ количество электричества, какъ разъ равное первоначальному заряду?

Это можно сдѣлать при условіи  $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ , отвѣчающемъ

колебательному разряду, слѣд. образомъ. Надо подобрать величины  $R$  и  $L$  такъ, чтобы затуханіе было весьма быстро. Если напр.

$\frac{R}{2L} \cdot \frac{T}{2} > 5$ , то ордината  $O_1A_1$  меньше  $0,01 \cdot O_0A_0$ , и слѣд. всѣ

зигзаги кривой будутъ ничтожны. Разрядъ будетъ колебательнымъ лишь номинально: начиная съ момента  $t = t_0$ , переходить по цѣпи будутъ лишь ничтожные заряды, а первоначальный зарядъ успеетъ сойти сразу за время  $t_0$ , которое на чертежѣ выражается отрѣзкомъ

$O_0 B_0$ . Для всякаго  $t' > t_0$  количество электричества, протекшее по цѣпи за время  $t'$  ея замкнутія, будетъ весьма мало отличаться отъ  $Q_0 = CV_0$ .

Другой способъ пропустить по замкнутой цѣпи какъ разъ первоначальный зарядъ можетъ быть осуществленъ при условіи

$R > 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ , отвѣчающемъ одностороннему разряду. Но мы не

будемъ детально останавливаться на анализѣ этого случая. Наши

опыты мы вели, сохраняя условіе  $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ .

Мы пользовались камертоновымъ прерывателемъ, который  $N$  разъ въ секунду заряжалъ пластины до опредѣленной разности потенциаловъ и столько же разъ замыкалъ разрядную цѣпь. При тѣхъ условіяхъ въ цѣпи, когда затуханіе было весьма быстро, при разрядѣ успѣвалъ стекать весь зарядъ пластины (если только время замкнутія  $t'$

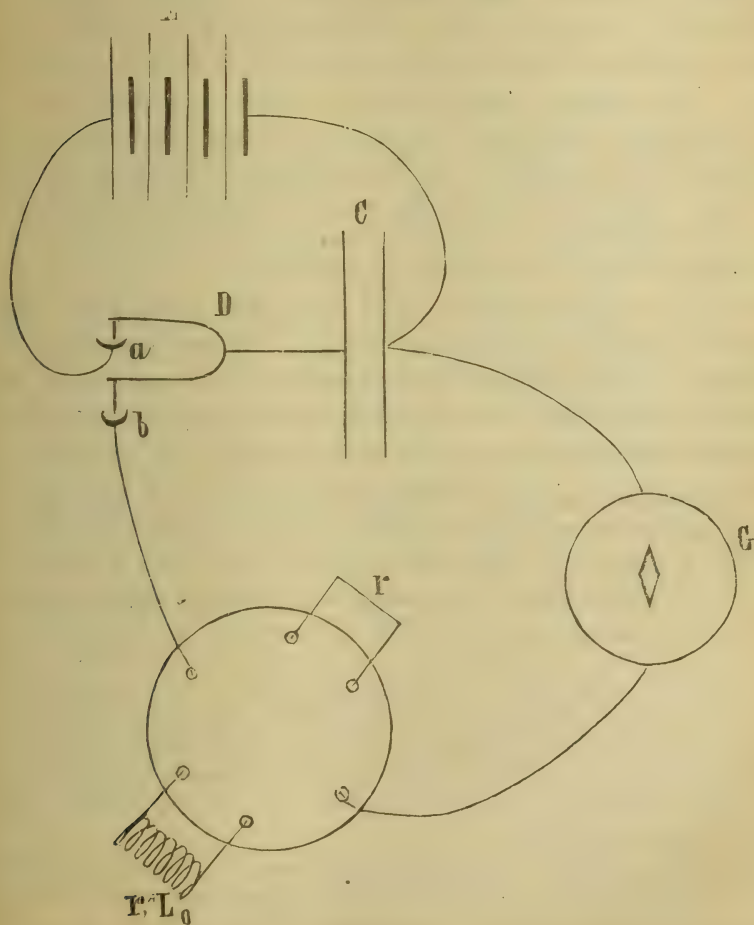
удовлетворяло тому условію, что величина  $e^{-\frac{Rt'}{2L}}$  оказывалась очень малой). Въ одну секунду стекало количество электричества  $NQ_0$ . Въ гальванометрѣ наблюдалось постоянное отклоненіе. Переходя къ другимъ условіямъ цѣпи, при которыхъ затуханіе было слабо (а для этого надо было только увеличить самоиндукцію), мы пропустили за время  $t'$  замкнутія цѣпи количество электричества  $q$ , которое оказывалось больше или меньше  $Q_0$  въ зависимости отъ положенія точки  $t'$  на кривой разряда. Въ секунду проходило количество электричества  $Nq$ . Отклоненіе въ гальванометрѣ было иное.

Нѣтъ необходимости предполагать, что время замкнутія  $t'$  неизмѣнно при всѣхъ замыканіяхъ. Если бы при послѣдовательныхъ замыканіяхъ время  $t'$  не оставалось абсолютно постояннымъ, а мѣнялось, но сравнительно въ малыхъ доляхъ, то для разныхъ разрядовъ мы получили бы не одну, а рядъ сосѣднихъ точекъ на кривой. Протекшія количества электричества  $q_1, q_2, \dots, q_N$  были бы не абсолютно равны, но были бы близки другъ къ другу по величинѣ; ихъ сумма  $q_1 + q_2 + \dots + q_N$  оказалась бы меньше или больше  $NQ_0$ , смотря потому, на какой части кривой находятся соотвѣтствующія точки: надъ осью абсциссъ или подъ нею. Отклоненіе въ гальванометрѣ соотвѣтственно этому уменьшалось бы или возрастало.

Итакъ наши опыты состояли въ перемѣнѣ условій въ цѣпи. Мы пропускали повторные разряды черезъ цѣпь съ малой самоиндукціей, при которой заряды успѣвали цѣликомъ протекать по цѣпи: наблюдалось опредѣленное отклоненіе въ гальванометрѣ. Далѣе увеличивалась самоиндукція: тогда отклоненіе въ гальванометрѣ измѣнялось. По мѣрѣ того, какъ мы *постепенно* мѣняли емкость, это измѣненіе показаній гальванометра *поперемѣнно* оказывалось то уменьшеніемъ, то увеличеніемъ, соответственно измѣненію положенія точки  $t = t'$  на кривой разряда.

## § 2. Опыты.

Расположеніе приборовъ указано на чертежѣ 2.



Черт. 2.



Конденсаторъ емкости  $C$  заряжался и разряжался при помощи камертона  $D$ . Одна обкладка его соединялась съ полюсомъ батареи аккумуляторовъ, другая съ камертономъ; отъ одной половины послѣдняго спускалась проволока надъ чашечкой  $a$ , а отъ другой половины надъ чашечкой  $b$ . Чашка  $a$  соединялась съ другимъ полюсомъ батареи, чашка  $b$  съ зажимомъ коммутатора, противоположный зажимъ котораго чрезъ обмотку гальванометра соединялся съ первой пластиной конденсатора. Въ боковыя вѣтви коммутатора включались: въ одну тонкая обмотка Румкорфовой спирали, а въ другую равное сопротивленіе изъ магазина; такимъ образомъ при переключиваніи скобки коммутатора сопротивленіе разрядной цѣпи не измѣнялось, а мѣнялась лишь самоиндукція: въ первомъ случаѣ она заключалась только въ обмоткѣ гальванометра, а во второмъ присоединялась большая самоиндукція обмотки Румкорфовой спирали <sup>1)</sup>.

При опредѣленной высотѣ уровней ртути въ чашкахъ  $a$  и  $b$  при колебаніяхъ камертона получались послѣдовательно положенія проволокъ: 1) концы обѣихъ проволокъ были въ воздухѣ, 2) верхняя проволока опускалась въ чашку  $a$ , 3) концы обѣихъ проволокъ опять были свободны и 4) нижняя проволока опускалась въ чашку  $b$  и оставалась тамъ на промежутокъ времени  $t'$ .

Во время фазы 2) конденсаторъ заряжался и притомъ сразу до полной разности потенціаловъ концовъ батареи, такъ какъ сопротивление зарядной цѣпи было ничтожно. Во время фазы 4) онъ разряжался или чрезъ цѣпь съ малой самоиндукціей обмотки гальванометра или чрезъ цѣпь съ большой самоиндукціей спирали <sup>2)</sup>.

Сопротивленіе  $R$  цѣпи подбиралось такъ, чтобы и въ первомъ случаѣ разрядъ былъ колебательный, но чтобы затуханіе было весьма быстро. А именно мы имѣли  $R = 14450^{\omega}$  (при этомъ 450 приходилось на сопротивленіе гальванометра), коэффициенты самоиндукціи для гальванометра  $l = 1^H, 9$ , для спирали и гальванометра

---

<sup>1)</sup> Само собою разумѣется эта спираль должна быть расположена такъ, чтобы ея намагничиваніе не оказало непосредственнаго вліянія на гальванометръ. Въ этомъ можно убѣдиться особо: надо расположить спираль такъ, чтобы пропусканіе тока чрезъ обмотку, не соединенную съ гальванометромъ, не вызывало въ немъ отклоненія.

<sup>2)</sup> Если камертонъ будетъ функционировать иначе, такъ что будутъ иногда обѣ проволоки варазъ погружены въ чашечки, то кромѣ разрядовъ будетъ проходить еще прерывистый токъ, дающій постоянное отклоненіе.

$L = 158^H$  3). Величина емкости мѣнялась отъ  $C = 2 \cdot 10^{-8} FR$  къ болѣе мелкимъ.

3) Для измѣренія самоиндукціи гальванометра мы пользовались той методою, которая описана въ нашей работѣ: Опредѣленіе коэффиціента самоиндукціи — произведенной нами совместно съ Н. А. Смирновымъ (Сборникъ статей по физикѣ въ память О. О. Петрушевскаго, стр. 73—84). Токъ отъ элемента развѣтвляется и идетъ чрезъ шунтъ и гальванометръ; сопротивление шунта назовемъ  $r$ , сопротивление вѣтви гальванометра  $g$ , а магистрали  $R$ . При помощи коммутатора прерывателемъ можно помѣщать или въ магистраль, или въ вѣтвь гальванометра; въ первомъ случаѣ чрезъ обмотку гальванометра пробѣгаютъ экстратоки замыканія и размыканія (и взаимно аннулируются), а во второмъ только экстратоки замыканія и потому отклоненіе получается меньше. Если  $e$  — электродвижущая сила въ магистраль, то токъ чрезъ гальванометръ равенъ приблизительно (при малой величинѣ  $\frac{r}{g}$ )  $\frac{e}{R+r} \cdot \frac{r}{g}$ ; при экстратокѣ пробѣгаетъ чрезъ гальванометръ количество электричества  $\frac{e}{R+r} \frac{rL}{g^2}$  гдѣ  $L$  — его коэффиціентъ самоиндукціи

мы пренебрегаемъ при этомъ сопротивленіемъ параллельно введенныхъ шунта и магистрали, малымъ сравнительно съ  $g$ ). При  $N$  прерываніяхъ въ секунду эффектъ всѣхъ экстратокъ замыканія такой же, какой получился бы отъ постоянного тока, сила котораго равна  $\frac{e}{R+r} \frac{r}{g} \frac{NL}{g}$ ; вліяніе этихъ экстратокъ

сказывается въ уменьшеніи отклоненія гальванометра на  $n$  дѣленій при переводѣ прерывателя изъ магистрали въ вѣтвь, содержащую гальванометръ. Для опредѣленія чувствительности въ магистраль бралось сопротивление  $R_0$ , въ шунтъ  $r_0$ , сопротивление вѣтви гальванометра  $g_0$  могло быть другое, прерыватель отсутствовалъ. Чрезъ вѣтвь гальванометра проходилъ при этомъ токъ

$\frac{er_0}{(R_0 + r_0) g_0}$  (если  $\frac{r_0}{g_0}$  малая величина); пусть  $n_0$  — число дѣленій, на которое отклоняется зеркальце гальванометра. Сопоставляя наблюденія имѣемъ слѣдующую

пропорцію  $\frac{e}{R+r} \frac{r}{g} \frac{NL}{g} : \left( \frac{er_0}{(R_0 + r_0) g_0} \right) = n : n_0$ .

$$\text{Откуда } L = \frac{r_0 g^2 n}{r g_0 N n_0} \frac{R+r}{R_0+r_0}$$

Для опредѣленія самоиндукціи спирали и гальванометра, надо спираль помѣстить въ одну вѣтвь съ гальванометромъ и произвести тѣ же наблюденія.

Мы имѣли  $g_0 = 120000^\omega$ ,  $r_0 = 100^\omega$ ,  $R_0 = 1000^\omega$ ,  $n_0 = 58$ .

Для малой самоиндукціи  $g = 15000^\omega$ ,  $r = 200^\omega$ ,  $R = 1000^\omega$ ,  $n = 11$  отсюда  $L = 1,99$ .

Для большой  $g = 120000^\omega$ ,  $r = 500$ ,  $R = 1000^\omega$ ,  $n = 28$ ; отсюда  $L = 158^H$ .

Замѣтимъ, что сопротивление вѣтви гальванометра должно быть значительнымъ: только при этомъ условіи приведенный выше расчетъ имѣетъ силу. По точной формулѣ количество электричества, пробѣгающее при экстратокѣ

Даже при наибольшей емкости условие  $\frac{l}{C} > \frac{R^2}{4}$  было удовлетворено.

Емкости мы брали изъ особаго магазина фирмы Эллиотъ, состоявшаго изъ слюдяныхъ конденсаторовъ. Емкости были 0,001 MFR; 0,002 (2 экз.); 0,005; 0,01; 0,02 (2 экз.) и большія, которыми мы не пользовались: 0,05; 0,1; 0,2 (2 экз.) и 0,5 MFR, такъ что полная сумма равна одной MFR.

Кромѣ того мы имѣли двѣ посеребренныхъ круглыхъ стеклянныхъ поверхности, между которыми прокладывали листы парафинированной бумаги. Получаемыя емкости заключались между 0,005 MFR и 0,0001 въ зависимости отъ числа листовъ бумаги.

Наконецъ мы пользовались конденсаторомъ Кольрауша для болѣе мелкихъ емкостей.

замыканія равно  $\frac{erL}{(R+r)} \left[ 1 - e^{-\frac{gt}{L}} \right]$ . Мы въ приведенныхъ разсужденіяхъ.

пренебрегали вторымъ членомъ; его слѣдуетъ сдѣлать достаточно малымъ.

Если  $g\frac{t}{L} > 3$ , ( $t$  — обозначаетъ промежутокъ времени, при которомъ токъ замкнутъ), то второй членъ  $< \frac{1}{20}$  перваго; если  $g\frac{t}{L} > 5$ , то второй членъ меньше 0,01 перваго. Въ нашихъ опытахъ по опредѣленію самоиндук-

ціи спирали  $g=120000$ ,  $L=158$ ; поэтому, если время  $t$  держалось около  $\frac{1}{200}$

сек., то показатель при  $e$  былъ около—4 и второй членъ меньше 2% отъ перваго. При опредѣленіи же самоиндукціи гальванометра  $g=15000$ ,  $l=1,9$ ; даже

при  $t = \frac{1}{800}$  сек. показатель при  $e$  оказался бы около—10, т. е. второй членъ

былъ чрезвычайно малъ.

Что касается взаимнаго сокращенія экстрактовъ замыканія и размыканія въ томъ случаѣ, когда прерыватель находится въ магистральной, то это можно объяснить слѣдующимъ образомъ. По строгой теоріи Гельмгольца, если токъ силы  $i$  замыкается на нѣкоторое время  $t$  и затѣмъ размыкается на проводникъ такого рода, что сопротивленіе цѣпи не мѣняется, то полное количество протекшаго электричества равно  $it$  и не зависитъ отъ самоиндукціи (т. е. полное количество протекшаго электричества такое же, какое было бы, если бы цѣпь вовсе не имѣла самоиндукціи). Это и имѣетъ мѣсто въ нашемъ случаѣ для цѣпи, состоящей изъ гальванометра и шунта (если только время  $t$  въ теченіе котораго разомкнута магистраль, достаточно для того, чтобы

величиной  $e^{-\frac{gt}{L}}$  можно было пренебрегать.



Само собой разумѣется, что, чѣмъ меньше емкость, тѣмъ больше бовалось брать аккумуляторовъ въ батарею.

Опыты состояли въ слѣдующемъ: взявъ конденсаторъ опредѣлен-  
ной емкости, мы пускали въ дѣйствіе камертонъ, заряжавшій его  
разряжавшій чрезъ цѣпь. Мы замѣчали отклоненіе гальванометра  
того случая, когда въ цѣпь было введено сопротивление изъ  
газина; перекинувъ скобку коммутатора, мы вводили обмотку  
ушки Румкорфа, при чемъ отклоненіе гальванометра измѣнялось.  
означая знакомъ  $+$  тѣ случаи, когда оно увеличивалось при  
деніи обмотки, и знакомъ  $-$  тѣ случаи, когда оно уменьшалось,  
получили для

0,02 MFR	—
0,01 MFR	$+$
0,005	$+$
0,002	$+$
0,001	—

Переходя къ болѣе мелкимъ емкостямъ (посеребраннымъ стек-  
ламъ, раздѣленнымъ нѣсколькими листами парафинированной бума-  
ги), мы получали опять  $+$ , а при дальнѣйшемъ уменьшеніи  $-$ .

Для конденсатора Кольрауша, при емкостяхъ, меньшихъ 0,0001  
FR, мы получили опять  $+$  и снова  $-$ .

Пользуясь спиралью меньшихъ размѣровъ съ другимъ коэффи-  
циентомъ самоиндукціи, мы получили явленіе того же рода: при  
редѣленной емкости  $+$ , далѣе при уменьшеніи  $-$ , потомъ  
опять  $+$  и т. д. Величины емкостей, при которыхъ происходитъ  
измѣненіе  $+$  на  $-$  и наоборотъ, были въ этомъ случаѣ иныя,  
но при большой катушкѣ; оно и понятно, такъ какъ періодъ  
колебаній ряда былъ другой.

Считаю долгомъ принести благодарность Варварѣ Александровнѣ  
Шерининовой, помогавшей мнѣ при демонстраціи моего опыта на  
февралі 14 декабря 1904 года.

## Etude de la décharge oscillatoire à l'aide d'un galvanomètre.

par M. N. Boulgakov.

Le but de ce travail est de faire voir des propriétés de la décharge oscillatoire, qu'on peut constater à l'aide d'un galvanomètre.

Si les décharges répétées d'un condensateur, produites à l'aide d'un diapason-interrupteur, traversent un circuit contenant une résistance  $R$  prise d'un magasin et un galvanomètre, on observe dans celui-ci une déviation stationnaire. Si l'on introduit dans le circuit au lieu de la résistance nommée un fil secondaire d'une bobine de Ruhmkorf, ayant la même résistance  $R$  et le coefficient de selfinduction  $L$ , on observe soit une augmentation soit une diminution de la déviation. Si l'on varie *graduellement* la valeur de la capacité  $C$  du condensateur, on doit obtenir *alternativement* des augmentations et des diminutions.

Pour nous rendre compte de ce phénomène, représentons graphiquement la relation entre la charge  $Q$  d'une plaque du condensateur et le temps  $t$ , en prenant les axes de  $t$  et  $Q$  pour les axes des abscisses et des ordonnées. Nous obtenons une courbe à zigzags, dont la forme est déterminée par la valeur de la capacité  $C$ , ainsi que par celles de la résistance et de la selfinduction du circuit. Si celui-ci ne contient aucune autre selfinduction, que  $l$  — celle du galvanomètre et si le quotient  $\frac{l}{R+g}$ , où  $g$  désigne la résistance du galvanomètre, est petit, les zigzags sont atténués (nous supposons, que la condition  $(R+g)^2 < \frac{4l}{C}$  de la décharge oscillatoire est remplie). La charge du condensateur traverse alors le circuit dans un temps  $t_0$  très court. Si la durée  $t'$  de fermeture du circuit à l'aide du diapason est plus grande que  $t_0$ , la déviation reste toujours la même et ne dépend pas de  $t'$ . Si l'on introduit la selfinduction  $L$ , on obtient une courbe à zigzags marqués. Le point correspondant à  $t = t'$  peut être situé soit au-dessus soit au-dessous de l'axe des abscisses. La déviation du galvanomètre est proportionnelle à la différence de l'ordonnée initiale  $Q_0$  et de l'ordonnée correspondante à  $t = t'$ . Cette différence peut être soit moindre soit plus grande, que  $Q_0$ . Si l'on varie *graduellement* la capacité, la forme

la courbe variera *continuellement* et le point  $t = t'$  aura *alternativement* l'ordonnée positive ou négative.

Nous avons eu dans nos expériences  $R = 14000^{\omega}$ ;  $g = 450^{\omega}$ ;  $= 1^H, 9$ ;  $L + l = 158^H$ . Pour les capacités  $C = 0,02 \text{ MFR}$  et moindres la décharge était toujours oscillatoire. Nous avons les condensateurs—étalons d'Elliot avec mica, dont les capacités étaient entre 0,02 et 0,001 *MFR*; deux disques en verre avec les surfaces argentées et avec plusieurs feuilles de papier paraffiné entre ces surfaces constituaient des condensateurs avec les capacités entre 0,005 et 0,0001 *MFR*; à l'aide d'un condensateur de Kohlrausch il était possible d'obtenir les capacités moindres de 0,0001 *MFR*.

En désignant par  $+$  le cas, où nous avons observé une augmentation de la déviation en introduisant le fil secondaire de la bobine au lieu de la résistance simple du magasin, et par  $-$  le cas opposé, nous avons obtenu pour 0,02 *MFR*—; 0,01  $+$ ; 0,005  $+$ ; 0,002  $+$ ; 0,001  $-$ ; pour les capacités entre 0,001 et 0,0001 *MFR* nous avons obtenu encore  $+$  et puis  $-$ ; pour le condensateur de Kohlrausch nous avons de nouveau  $+$  puis  $-$ .



## Измѣреніе электроемкости при помощи прерывистаго тока.

Н. А. Булгакова и Н. А. Смирнова.

Въ 1898 году мы напечатали въ журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества, описаніе нашихъ опытовъ по опредѣленію электроемкости кольца. Мы посылали на кольцо рядъ зарядовъ отъ батареи и снимали эти заряды, пропуская ихъ въ землю чрезъ гальванометръ, въ которомъ наблюдали постоянное отклоненіе. Эти послѣдовательныя заряженія и разряженія кольца мы производили при помощи камертона-прерывателя: при опусканіи одной его половины, замыкалась цѣпь, соединявшая полюсъ батареи съ кольцомъ; при опусканіи другой кольцо соединялось чрезъ гальванометръ съ землею. При такомъ способѣ наблюденій требуется послѣдовательное замыканіе двухъ цѣпей. Мы опишемъ теперь другой способъ опредѣленія электроемкости, для котораго требуется замыканіе лишь одной цѣпи.

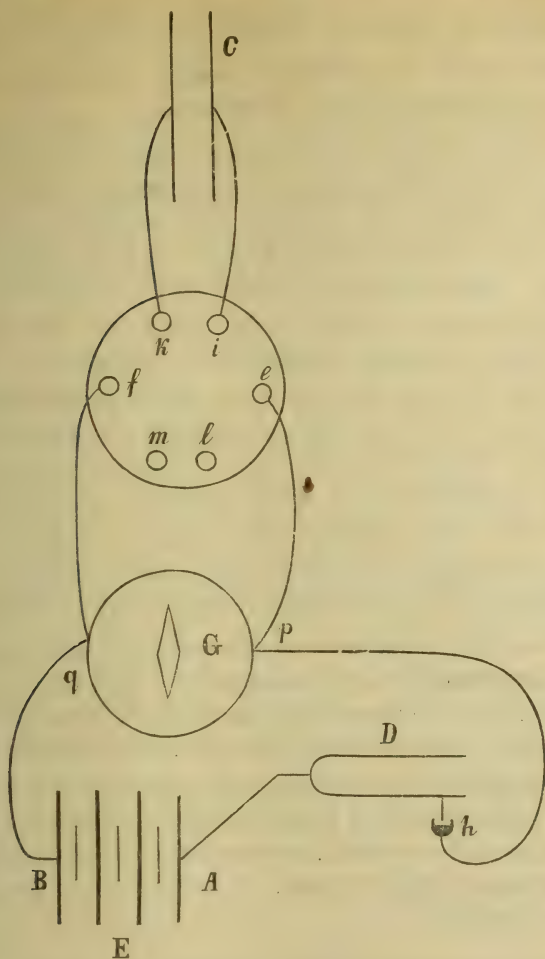
### § 1. Описаніе методовъ.

Способъ этотъ можетъ быть объясненъ при помощи слѣдующей схемы: (См. Черт. 3 на стр. 47).

Одинъ полюсъ  $B$  батареи  $E$  соединялся съ концомъ обмотки гальванометра  $G$ ; другой полюсъ  $A$  батареи соединялся съ камертономъ  $D$ , къ одной изъ вѣтвей котораго присоединялась проволочка, погружавшаяся при колебаніяхъ камертона въ чашечку  $h$  съ ртутью. Съ этой чашечкой соединялся другой конецъ обмотки гальванометра (къ гальванометру приходилось присоединять добавочное сопротивленіе изъ магазина, который не изображенъ отдѣльно на чертежѣ). Сверхъ того отъ концовъ гальванометра проведены были проволоки къ противоположнымъ зажимамъ  $e$  и  $f$  коммутатора, съ ртутными чашечками; боковые его зажимы  $i$  и  $k$  соединялись съ обкладками конденсатора  $C$ ; два другіе зажима  $l$  и  $m$  оставались свободными. Если требовалось измѣрить емкость отдѣльнаго проводника, а не конденсатора, то онъ присоединялся къ зажиму  $i$  (а еще проще вовсе не пользоваться коммутаторомъ, а оставить только проволоку у конца обмотки гальванометра, вынуть ее изъ зажима  $e$ , и присоединять эту проволоку непосредственно къ проводнику).

Разсмотримъ, что происходитъ въ нашей схемѣ. Положимъ сначала, что скоба коммутатора опущена въ чашечки у зажимовъ  $l$  и

т. Пока камертонъ не колеблется, проволочка не погружена въ ртуть и никакого тока не проходитъ; при колебаніяхъ камертона по гальванометру проходитъ прерывистый токъ: по его обмоткѣ въ одну секунду проходитъ  $\theta$   $i$  кулоновъ, гдѣ  $i = \frac{E}{R}$  — число амперъ



Черт. 3.

въ томъ токѣ, который безъ прерывателя получился бы въ данной цѣпи сопротивленія  $R$  при электродвижущей силѣ  $E$  батареи; величина  $\theta$  есть нѣкоторая правильная дробь, показывающая, какую долю отклоненія отъ постоянного тока  $i$  составляетъ наблюдаемое отклоненіе при дѣйствіи камертона.

Если самоиндукція  $L$  гальванометра настолько мала, что величина  $\frac{LN}{R}$  ( $N$ —число колебаній камертона въ 1 секунду) составляетъ лишь малыя доли % величины  $\theta$ , то эта величина  $\theta$  выражаетъ отношеніе времени въ теченія котораго токъ замкнутъ, къ полному времени прохожденія прерывистаго тока. Если  $\frac{LN}{R\theta}$  составляетъ нѣсколько %, то величина  $\theta$  менѣе указаннаго отношенія въ зависимости отъ экстратоковъ размыканія.

Переложимъ теперь скобку коммутатора къ другой парѣ чашечекъ  $i$  и  $k$ . Пока камертонъ не колеблется и проволочка не погружена въ чашечку  $h$  съ ртутью, обѣ обкладки конденсатора  $C$  имѣютъ одинъ и тотъ же потенціалъ, равный потенціалу полюса  $B$  батареи. При колебаніяхъ камертона проволочка на время должна погружаться въ ртуть, а на время изъ нея выходить: въ первомъ случаѣ обкладки конденсатора оказываются при разныхъ потенціалахъ, а именно ихъ разность равна электродвижущей силѣ  $E$  батареи, въ виду того что внутреннее сопротивленіе батареи весьма мало сравнительно съ  $R$ ; во второмъ случаѣ потенціалы обкладокъ сравниваются, и чрезъ обмотку гальванометра, кромѣ прерывистаго тока, несущаго въ 1 секунду количество электричества  $\theta i$  кулоновъ, проходитъ еще рядъ разрядовъ конденсатора; вслѣдствіе этого отклоненіе гальванометра увеличивается.

Замѣтимъ, что сопротивленіе проволокъ, соединяющихъ полюсы батареи съ зажимами  $e$  и  $f$  коммутатора, ничтожно, а потому зарядженіе обкладокъ конденсатора до разности потенціаловъ  $E$  происходитъ сразу. Относительно разряда надо замѣтить, что онъ уходитъ съ обкладки весь лишь въ томъ случаѣ, если произведеніе  $CR$  емкости  $C$  конденсатора на сопротивленіе  $R$  разрядной цѣпи остается меньше нѣкоторой величины, зависящей отъ числа колебаній камертона и времени замкнутія цѣпи. Къ выводу этого условія мы сейчасъ и перейдемъ.

## § 2. Условія, которымъ должны удовлетворять величины сопротивленія цѣпи и электроемкости конденсатора.

Назовемъ  $N$  число колебаній камертона въ 1 секунду. Пусть  $\theta'$  представляетъ правильную дробь, обозначающую, какую часть отъ всего времени прохожденія прерывистаго тока цѣпь остается разомкнутою. Въ теченіе одной секунды цѣпь разомкнута на время



$\theta'$  сек., а слѣд. средняя продолжительность одного размыканія равна  $\frac{\theta'}{N}$  сек.

При разрядѣ конденсатора, происходящемъ въ цѣпи, самоиндукціей которой можно пренебречь, разность потенциаловъ на обкладкахъ  $V$  выражается формулой:

$$V = Ee^{-\frac{t}{RC}},$$

гдѣ  $E$  — начальное значеніе  $V$ , и  $t$  — время истекшее отъ начала разряда.

Если мы желаемъ, чтобы послѣ каждого размыканія оставалась лишь ничтожная часть заряда, выражаемая малою дробью  $\epsilon$ , то мы должны положить  $t = \frac{\theta'}{N}$  и удовлетворить условію:

$$e^{-\frac{\theta'}{NRC}} < \epsilon$$

или

$$\frac{\theta'}{NCR} > -\log_{\text{nat}} \epsilon;$$

отсюда

$$NCR < \frac{\theta'}{-\log_{\text{nat}} \epsilon} \dots \dots \dots (1)$$

Неравенство (1) даетъ верхній предѣлъ для величины  $CR$ . Но мы можемъ указать и на нижній предѣлъ для этой величины, опираясь на слѣдующія соображенія.

Прерывистый токъ даетъ въ гальванометрѣ такое отклоненіе, какъ постоянный токъ  $\theta$  *i*, т. е.  $\theta \frac{E}{R}$ . При каждомъ разрядѣ по цѣпи проходитъ количество электричества  $CE$ , а въ одну секунду  $NCE$ ; отклоненіе въ гальванометрѣ получится такое же, какъ отъ постоянного тока силы  $NCE$ .

Для того, чтобы отклоненіе это можно наблюдать, оно должно быть замѣтно при отклоненіи отъ прерывистаго тока: можно сказать, что первое изъ нихъ должно превышать нѣкоторую долю послѣдняго; пусть эта доля выражается правильною дробью  $\delta$ .

Тогда

$$CNE > \delta \theta \frac{E}{R}$$

или

$$CNR > \delta \theta \dots \dots \dots (2)$$

Неравенство (2) и даетъ нижній предѣлъ для величины  $CR$ .

Если  $\frac{LN}{R\theta}$  — малая величина (выражаемая напр. въ долях  $\%$ ), то въ теченіе каждой секунды цѣпь замкнута на время  $\theta$  сек. и тогда  $\theta' = 1 - \theta$ . При значительныхъ величинахъ вышеуказанной дроби  $\theta < 1 - \theta'$ .

И такъ при опредѣленномъ режимѣ, когда  $\theta$  и  $\theta'$  имѣютъ опредѣленныя величины (а ихъ можно держать близкими къ равенству или, по крайней мѣрѣ, брать одного порядка), величина произведенія  $CR$  должна заключаться въ опредѣленныхъ предѣлахъ.

Для измѣренія данной электроемкости должна быть подобрана величина сопротивленія. Поэтому къ гальванометру приходилось присоединять послѣдовательно магазинъ въ 100,000 омъ для емкостей порядка  $10^{-8}$  и  $10^{-9}$   $FR$ , а для еще болѣе мелкихъ емкостей надо было пользоваться особыми искусственными сопротивленіями изъ столбовъ разведеннаго мѣднаго купороса.

Разъ сопротивленіе подобрано, то тѣмъ самымъ опредѣлятся и электродвижущая сила. Такъ для весьма малыхъ емкостей (между  $10^{-11}$  и  $10^{-12}$   $FR$ ) надо было пользоваться батареей въ 60 аккумуляторовъ, а для болѣе крупныхъ емкостей ( $10^{-8}$ ) и одного аккумулятора было много и приходилось брать отвѣтвленіе: аккумуляторъ замыкался на сопротивленіе  $\rho + r$ , а отвѣтвленіе бралось отъ концовъ  $r$  (именно эти концы и отвѣчаютъ точкамъ  $A$  и  $B$  на черт. 1).

### § 3. Формулы, на основаніи которыхъ вычислялась электроемкость изъ наблюдений.

Для опредѣленія электроемкости требовалось произвести слѣдующія два наблюденія:

1. Опредѣленіе чувствительности. Для этой цѣли батарея включалась въ цѣпь, содержащую сопротивленіе  $\rho_0$  и развѣтвляющуюся на двѣ вѣтви: шунтъ сопротивленія  $r_0$  и вѣтвь гальванометра съ сопротивленіемъ  $g_0$ . (въ нее помѣщалось иногда кромѣ самого гальванометра еще добавочное сопротивленіе); величина  $\frac{r_0}{\rho_0}$  подбиралась малая. Наблюдалось отклоненіе въ  $n_0$  миллиметровъ.

2. Наблюденіе по схемѣ черт. 1. Бралась батарея или, какъ сказано, составлялась цѣпь въ отвѣтвленіи: батарея замыкалась на сопротивленіи  $r + \rho$ , отъ концовъ  $r$  шли проволоки къ камертону и

въ концу  $q$  гальванометра. Электродвижущая сила въ цѣпи равна  $\frac{r}{\rho + r} E$ .

Когда скобка коммутатора укладывалась въ сторону зажимовъ  $i$  и  $m$ , въ гальванометрѣ наблюдалось отклоненіе въ  $\nu$  миллиметровъ въ зависимости отъ прерывистаго тока. При перекладываніи скобки въ сторону зажимовъ  $i$  и  $k$ , отклоненіе становилось  $\nu + n$ . Слѣд.  $n$  дѣлений отвѣчаетъ силѣ тока

$$\frac{r}{\rho + r} ENC.$$

Изъ измѣреній чувствительности оказалось, что  $n_0$  дѣлений отвѣчаетъ току силы  $\frac{E}{\rho_0} \frac{r_0}{g_0 + r_0}$ ;

слѣд.  $\frac{r}{\rho + r} ENC : \left( \frac{E}{\rho_0} \frac{r_0}{g_0 + r_0} \right) = n : n_0$

отсюда

$$C = \frac{n}{n_0} \frac{(\rho + r) r_0}{Nr\rho_0(g_0 + r_0)} \dots \quad (3)$$

Въ формулу (3) вовсе не входитъ величина электродвижущей силы. Величина  $C$  вычислена на основаніи величинъ сопротивленій отклоненій  $n$  и  $n_0$  и числа колебаній  $N$  камертона.

Для провѣрки самой методы слѣдуетъ производить опредѣленія съ эталонами, емкость которыхъ точно извѣстна и для которыхъ при данной чувствительности можетъ быть вычислено отклоненіе. Тогда для отклоненія  $n$  получаемъ изъ (3) слѣд. формулу

$$n = n_0 CN \frac{r(g_0 + r_0)\rho_0}{r_0(\rho + r)} \dots \quad (4)$$

Величину  $n$ , найденную по формулѣ (4), мы и сравнивали съ величиной дѣйствительно наблюденнаго отклоненія.

#### § 4. Наблюденія.

Мы опишемъ наблюденія съ особыми эталонами емкости (слюдяными конденсаторами), съ конденсаторомъ, образованнымъ стеклянными дисками съ посеребренными поверхностями, раздѣленными парафинированной бумагой, и съ отдѣльнымъ проводникомъ въ формѣ кольца.

I Наблюденія со слюдяными конденсаторами. Благодаря любезности А. А. Петровскаго мы имѣли особый магазинъ электроемкостей фирмы Эллиотъ; составлявшіе его конденсаторы предста-



влили емкости 0,001 *MFR*; 0,002 *MFR* (2 экз.); 0,005 *MFR*; 0,01 *MFR* (2 экз.) и болѣе крупныя емкости, такъ что въ общей суммѣ получалась 1 *MFR*. Эти конденсаторы были слюдяные.

Даемъ протоколъ одного наблюденія съ 0,01 *MFR*.

1. Опредѣленіе чувствительности;

$\rho_0 = 2000\omega$ , $r_0 = 50\omega$ , $g_0 = 106000\omega$	
положеніе нуля . . . . .	33
положеніе зеркала при отклоненіи . . . . .	142
	<hr/>
	$n_0 = 108$

2. Наблюденіе съ электроемкостью

$C = 0,01 \text{ MFR}$ , $\rho = 2000$ , $r = 200\omega$ .	
Положеніе зеркала при прерывистомъ токѣ . . .	205
положеніе зеркала при введеніи конденсатора . .	249
	<hr/>
	$n = 44$

Разстояніе зеркала отъ шкалы 1400 мм.; редукція составляла 1; слѣд. окончательно  $n = 43$ .

Вставивъ въ формулу (4) указанныя выше величины  $\rho_0$ ,  $r_0$ ,  $g_0$ ,  $\rho$ ,  $r$ ,  $n_0$ ,  $C$  и  $N = 100$ , мы получили бы  $n = 42$ .

Такимъ образомъ вычисленная величина  $n$  очень близко совпадаетъ съ наблюденной.

Сдѣлаемъ нѣсколько замѣчаній относительно величины  $R$  и неравенствъ (1) и (2).

Въ разсматриваемомъ случаѣ  $R = 106000\omega$ .

Эта величина не имѣетъ значенія для формулы (4), но она подобрана такъ, чтобы удовлетворялись неравенства (1) и (2): при такой величинѣ  $R$  и отклоненіе оказывалось замѣтнымъ и можно быть увѣреннымъ, что почти весь зарядъ успѣвалъ пробѣгать чрезъ гальванометръ.

Для сужденія объ этомъ надо имѣть въ виду величины  $\theta$  и  $\theta'$ : такъ какъ  $L = 3,8$  <sup>1)</sup> (это мы нашли изъ прежнихъ наблюденій) и  $\theta$  было около  $\frac{1}{2}$ , то величина  $\frac{LN}{R} = \frac{3,8 \cdot 10^2}{106 \cdot 10^3} = 0,0036$  была мала сравнительно съ  $\theta$ , а потому экстратоками замыканія можно пренебречь и считать  $\theta = 1 - \theta'$ .

Величина  $\nu$  отклоненія отъ прерывистаго тока равна  $\nu = 205 - 33 = 172$ ; исправивъ на редукцію, мы должны взять  $\nu = 171$ .

<sup>1)</sup> См. нашу статью въ сборникѣ имени О. О. Петрушевскаго стр. 84.

Этотъ гальванометръ былъ не тотъ, который служилъ при опытѣ съ колебательнымъ разрядомъ и описанъ въ предыдущей статьѣ (для того коэфф-сам. = 1<sup>н</sup>,9)

Постоянный токъ при величинахъ  $\rho=2000$ ,  $r=200$ ,  $R=106000$  безъ прерывателя имѣлъ бы въ обмоткѣ гальванометра силу

$$E \frac{r}{\rho+r} \cdot \frac{1}{R} \text{ и далъ бы отклоненіе равное } n_0 E \frac{r}{\rho+r} \cdot \frac{1}{R} :$$

$\left( \frac{Er_0}{\rho_0(g_0+r_0)} \right)$ , или  $\frac{n_0 r}{r_0} \frac{g_0+r_0}{\rho+r} \cdot \frac{\rho_0}{R}$ . При указанныхъ величинахъ сопротивленія мы получили бы отклоненіе 393.

$$\text{Итакъ } \theta = \frac{171}{393} \text{ и } \theta' = \frac{222}{393} > 0,56.$$

$$\text{Слѣд. величина } \frac{\theta'}{NCR} > \frac{0,56}{10 \cdot 10^{-8} \cdot 106000} > 5,2.$$

Если мы положимъ  $\log nat \frac{1}{\epsilon} = 5,2$ , то мы удовлетворимъ неравенству (1). Такъ какъ  $e^{5,2} > 150$ , то можно принять  $\epsilon < \frac{1}{150}$ . Это значитъ, что послѣ каждаго разряда на обкладкѣ конденсатора остается меньше  $\frac{1}{150}$  части первоначальнаго заряда, а слѣд. и ошибка при опредѣленіи электроемкости отъ этой причины не превышаетъ 1%.

И такъ величина  $R$  не настолько велика, чтобы мѣшать полному разряду; съ другой стороны она взята настолько значительной, что получается замѣтное отклоненіе  $n = 43$  при  $\nu = 171$ . Въ неравенствѣ (2) ѡ имѣемъ величину около  $\frac{1}{4}$ .

Приводимъ протоколъ другихъ наблюденій при

$$C = 0,01 MFR; 0,002 MFR \text{ и } 0,001 MFR.$$

### 1. Опредѣленіе чувствительности

$$\rho_0 = 100000\omega, \quad r_0 = 100\omega, \quad g_0 = 6058\omega$$

$$\text{положеніе нуля} \dots\dots\dots - 28$$

$$\text{отклоненіе при токѣ} \dots\dots\dots 47$$

---


$$n_0 = 75$$

### 2. Наблюденіе съ электроемкостями;

$$\rho = 2000\omega, \quad r = 400\omega, \quad R = 106000\omega.$$

$$C = 0,01 \quad 0,002 \quad 0,001$$

$$\text{Пол. зерк. при прерывистомъ токѣ} \quad 135 \quad 125 \quad 130$$

$$\text{Пол. зерк. при введеніи конденсатора} \quad 211 \quad 140 \quad 137$$

И такъ при  $C = 0,01 \text{ MFR}$

$$n = 211 - 135 = 76.$$

Въ виду редукціи  $n = 75$

При  $C = 0,002$   $n = 140 - 125 = 15$

при  $C = 0,001$   $n = 137 - 130 = 7.$

Полагая  $C = 0,01$  и вставляя приведенныя выше величины сопротивленій въ формулу (4), мы получили:

$$n = 75 \cdot 10^{-8} \cdot 10^2 \frac{400 \cdot 6158 \cdot 100000}{100 \cdot 2400}$$

т. е.  $n = 77.$

Опять вычисленная величина для  $n$  близко сходится съ наблюденной.

Мы видимъ такимъ образомъ, что зарядъ конденсатора сходить чрезъ обмотку гальванометра, а не идетъ сколько нибудь замѣтной частью чрезъ искру, которая образуется при размыканіи прерывателя.

Близкое совпаденіе наблюдаемаго и вычисленнаго отклоненія служить такимъ образомъ для оцѣнки описываемой методы.

II. Наблюденія съ конденсаторами, образованными стеклянными дисками съ прослойкой изъ парафинированной бумаги. Поверхности дисковъ, между которыми прокладывалась бумага, были посеребрены. Между этими посеребренными поверхностями и бумагой, вкладывались кусочки станіоля, выходившіе нѣсколько наружу; концы ихъ были зажаты въ зажимы, которые и можно было сообщать съ внѣшней цѣпью, и такимъ образомъ заряжать посеребренныя поверхности.

Такого рода конденсаторъ сравнивался съ  $\frac{1}{3} \text{ MFR}$  при помощи баллистическаго метода. Отклоненія при указанномъ конденсаторѣ и при  $\frac{1}{3} \text{ MFR}$  дѣлались равными, а именно для этой цѣли  $\frac{1}{3} \text{ MFR}$  заряжалась меньшей электродвижущей силой: аккумуляторъ замыкался на магазинъ, изъ котораго бралось отвѣтвленіе; конденсаторъ малой емкости заряжался тѣмъ же аккумуляторомъ безъ отвѣтвленія. По отношенію сопротивленій рассчитывалась емкость конденсатора.

Далѣе тотъ же конденсаторъ вводился въ цѣпь по схемѣ чертежа 1 и заряжался при помощи камертона. Наблюдаемое откло-



неліе  $n$  оказывалось при этомъ меньше вычисленнаго по формулѣ (4) на 15—25%.

Тотъ же конденсаторъ со стеклянными дисками и съ парафинированными листами между посеребренными поверхностями мы сравнивали съ 0,01 *MFR* (слюдавымъ конденсаторомъ) во первыхъ баллистическимъ способомъ и во вторыхъ по описываемой методѣ заряженія помощью камертона. По баллистическому методу отношеніе его электроемкости къ 0,01 *MFR* оказалось 0,6; а по методѣ съ камертономъ получилось отклоненіе  $n = 20$ , тогда какъ для  $C = 0,01$  *MFR* оказалось  $n = 42$  (слѣд. 20 получилось вм. 25).

Это показываетъ, что при частыхъ заряженіяхъ и разряженіяхъ емкость описываемаго конденсатора оказывалась меньше его емкости, измѣренной при однократномъ заряженіи и разряженіи по баллистическому методу <sup>1)</sup>).

Если бы не было у насъ слюдяныхъ конденсаторовъ, въ которыхъ подобнаго уменьшенія емкости не наблюдалось, то мы могли бы приписать уменьшеніе емкости самой методѣ и предположить, что часть заряда уходитъ черезъ искру прерывателя. Но въ этомъ разубѣждаютъ насъ и опыты со слюдяными конденсаторами, и опыты съ отдѣльнымъ проводникомъ, при которыхъ также электроемкость получилась вѣрно.

### III. Электроемкость кольца.

Наше кольцо имѣло діам. сѣченія 1 сант., а діаметръ окружности центровъ сѣченій 10 сант.

Его электроемкость 3,60 эл. ст. ед. или  $4 \cdot 10^{-6}$  *MFR*. Эта электроемкость вычислена нами по размѣрамъ кольца.

Въ виду малой величины электроемкости кольца приходилось его заряжать батареей въ 60 аккумуляторовъ.

Для того чтобы прерывистый токъ давалъ не черезчуръ большое отклоненіе въ гальванометрѣ, приходилось вводить искусственныя сопротивленія въ видѣ весьма узкихъ трубокъ, наполненныхъ разведеннымъ растворомъ мѣднаго купороса съ мѣдными электродами. Сопротивленіе порядка нѣсколькихъ  $10^7$  омовъ.

---

<sup>1)</sup> Такое уменьшеніе емкости съ твердой прослойкой было замѣчено и другими. См. Слаби. Работы по беспроволочной телеграфіи, пер. С. Н. Петрова подъ редакціей А. С. Попова, стр. 37—42.

# Наблюденія чувствительности

$$\rho_0 = 100000, r_0 = 5^{\omega} g_0 = 6058$$

положеніе нуля — 135

пол. зерк. при токѣ 248

$$n_0 = 383$$

Величина исправленная на редукцію

$$n_0 = 381.$$

Зарядъ приходилось брать отъ всей батареи и потому величинъ  $r$  и  $\rho$  не приходилось брать; въ формулѣ (4) надо положить  $\rho = 0$ , причемъ она приметъ видъ:

$$n = n_0 CN \frac{g_0 + r_0}{r_0} \rho_0$$

Величина получаемая по этой формулѣ оказывается:

$$n = 18.$$

Наблюденіе дало:

положеніе зеркала при прерывистомъ токѣ 202,

положеніе при нарощеніи кольца 221.

Отсюда

$$n = 19.$$

На редукцію приходится около  $\frac{1}{2}$ .

Для другого кольца, котораго линейные размѣры были въ 3 раза больше, получилось и отклоненіе въ 3 раза больше. Такимъ образомъ измѣреніе малыхъ емкостей по указанной методѣ весьма просто.

Замѣтимъ, что существуютъ обстоятельства, затрудняющія получить величину  $n$ , согласную съ вычисленіемъ, а именно приводящія къ уменьшенію  $n$ . Сюда относится во первыхъ возможность пропусковъ въ замыканіяхъ камертона, на что мы неоднократно указывали и въ прежнихъ работахъ \*). Кромѣ того надо имѣть въ виду утечку, вліяніе которой особенно замѣтно при опредѣленіи малыхъ емкостей. Наконецъ, при очень малой величинѣ  $\theta'$ , весь зарядъ не успѣваетъ уходить съ пластины конденсатора за время, пока цѣпь разомкнута, и отклоненіе  $n$  также уменьшается.

---

\*) См. Ж. Р. Ф.-Х. О.; т. 30, стр. 136—137, а также Сборникъ въ память О. О. Петрушевскаго, стр. 74.

# Méthode pour déterminer les capacités à l'aide d'un courant intermittent.

par N. Boulgakov et N. Smirnov.

Selon la méthode pour déterminer les capacités, décrite par les auteurs, on introduit dans le circuit d'un courant intermittent en dérivation un condensateur et un galvanomètre. Une pointe en platine, fixée sur l'extrémité d'un diapason-interrupteur, est réunie avec un pôle d'une batterie d'accumulateurs; cette pointe plongeait pendant les oscillations du diapason, dans un godet rempli de mercure, qui était relié par un magasin et un galvanomètre avec l'autre pôle de la batterie. Pendant les oscillations du diapason un courant intermittent circule dans le circuit et l'on observe dans le galvanomètre une déviation stationnaire  $\nu$ . Un commutateur peut servir pour réunir avec une armature du condensateur la borne du magasin qui est reliée avec le godet rempli de mercure et l'autre armature du condensateur avec la borne opposée du galvanomètre. On obtient alors dans le galvanomètre une déviation égale à  $\nu + n$ , où  $n$  dépend de la capacité du condensateur. Si l'on observe encore une déviation  $n_0$ , que produit dans le galvanomètre un courant constant chuté (sans l'interrupteur), on a assez de données pour calculer la capacité du condensateur en mesure absolue.

Pour les condensateurs—étalons d'Elliot avec mica, dont les capacités étaient égales à 0,01 *MFR*, 0,002 *MFR* et 0,001 *MFR*, ainsi que pour un conducteur ayant la forme d'un anneau, dont la capacité est égale à  $4 \cdot 10^{-6}$  *MFR*, on a obtenu les mêmes déviations que donnait le calcul. Pour un condensateur, formé par deux disques en verre avec les surfaces argentées et avec plusieurs feuilles de papier paraffiné entre ces surfaces, on obtenait une valeur moindre de 15 à 25 pour cent en comparaison avec la capacité, déterminée par la méthode ballistique, ce qui dépend d'hystérésis.

Pour chaque valeur de la capacité on doit prendre une résistance correspondante. Pour  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  *MFR* on prenait  $10^5 \omega$ ; pour  $10^{-6}$  *MFR* on prenait plusieurs tubes avec une résolution très faible de  $\text{CuSO}_4$  et avec les électrodes en cuivre, dont la résistance était égale à quelques dizaines de megohms.

---



# ПРОТОКОЛЪ

238 (288)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

Р. Ф.-Х. О.

29-го декабря 1905 года.

Предсѣдательствуетъ И. И. Боргманъ.

Присутствуютъ 25 членовъ.

1. Обсуждается докладъ журнальной комиссіи по вопросу о раздѣленіи журнала Р. Ф.-Х. О. на два самостоятельныхъ журнала—физическій и химическій, заслушанный въ засѣданіи 12 декабря. Участіе въ обмѣнѣ мнѣній по этому поводу приняли: И. И. Боргманъ, Н. А. Гезехусъ, Б. П. Вейнбергъ, Г. А. Любославскій и др. Между прочимъ, указано было на желательность, въ случаѣ осуществленія проекта комиссіи, печатанія интересныхъ для физиковъ химическихъ работъ и въ физическомъ журналѣ—полностью или въ видѣ рефератовъ, а также періодическаго помѣщенія въ журналѣ полного указателя всѣхъ русскихъ работъ по физикѣ. Проектъ журнальной комиссіи Отдѣленіемъ принятъ единогласно.

2. В. В. Лермантовъ указываетъ, что постоянные члены Р. Ф.-Х. О. должны сохранить за собой право на полученіе обоихъ журналовъ и при ихъ раздѣленіи.

3. Производится баллотировка въ должностныя лица отдѣленія, въ члены ревизіонной комиссіи и въ кандидаты къ нимъ на 1906 г., и объявляется результатъ подсчета голосовъ по собраннымъ баллотировочнымъ листкамъ.

Баллотировочныхъ бюллетеней подадо 33 (8 отсутствующихъ членовъ передали свои голоса, согласно прим. 1 § 3 правилъ Отд.).

Оказались избранными:

Товарищъ Предсѣдателя  
Товарищъ Дѣлопроизводителя  
Казначей  
Редакторъ

Н. А. Гезехусъ.  
К. К. Баумгартъ.  
А. П. Афанасьевъ.  
В. К. Лебединскій.

Библіотекаръ  
Гор. Членъ Совѣта  
Иногородн. Чл. Совѣта  
Членъ Совѣта Общества

Члены Ревиз. Комисс.

Кандидатъ въ Члены Рев. Ком.

А. А. Добіашъ.  
В. В. Скобельцынъ.  
А. Л. Гершунъ.  
И. И. Боргманъ.  
{ О. Д. Хвольсонъ.  
В. Л. Розингъ.  
В. В. Лермантовъ.  
В. В. Николаевъ.

4. Собраніе по предложенію Предсѣдателя выражаетъ глубокую благодарность В. В. Лермантову за многолѣтніе труды его на пользу общества въ качествѣ казначея и Н. А. Булгакову—за редактированіе физической части журнала Р. Ф.-Х. О.

## ПРОТОКОЛЬ

экстреннаго 239 (289)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія Р. Ф.-Х. О., посвященнаго памяти  
А. С. Попова.

24-го января 1906 года.

Присутствуютъ 47 членовъ и много гостей.

1. Товарищъ Предсѣдателя, Н. А. Гезехусъ открываетъ засѣданіе слѣдующими словами:

«Александръ Степановичъ Поповъ, который долженъ былъ теперь, съ января, занять здѣсь мѣсто нашего Предсѣдателя,—новая жертва современныхъ невыносимо тяжелыхъ условій жизни въ Россіи. Еще 29-го декабря онъ находился среди насъ въ этой аудиторіи на общемъ собраніи Физико-Химическаго Общества, повидимому вполне бодрый и здоровый, а 31 декабря его уже не стало.

Сегодня мы посвящаемъ экстренное собраніе чествованію памяти покойнаго, но, прежде чѣмъ приступить къ выслушанію докладовъ о его жизни и научныхъ трудахъ, я прошу собраніе почтить сперва память А. С. Попова вставаніемъ».

2. Сообщенія, посвященныя памяти покойнаго, сдѣланы слѣдующими лицами:

Н. А. Смирновымъ, А. А. Петровскимъ, И. Г. Энгельманомъ и Б. И. Зубаревымъ. Сообщенія напечатаны въ Журналъ Р. Ф.-Х. О.

3. С. И. Покровский демонстрируетъ нѣкоторые опыты покойнаго А. С. Попова.

4. О. Д. Хвольсонъ напомнилъ присутствующимъ объ историческомъ засѣданіи физическаго отдѣленія, въ которомъ А. С. Поповъ впервые демонстрировалъ телеграфъ безъ проводовъ. Станція отправленія была устроена въ химической лабораторіи Петерб. университета, приемная станція въ залѣ засѣданія, въ старомъ физическомъ кабинетѣ. Знаки передавались по алфавиту Морзе, ключъ котораго находился у предсѣдателя, Э. Э. Петрушевскаго. Послѣ каждаго полученнаго знака, предсѣдатель отмѣчалъ на доскѣ соответствующую букву. Трудно описать восторгъ присутствовавшихъ, когда на доскѣ получились слова «Heinrich Hertz».

Далѣе О. Д. Хвольсонъ напомнилъ еще объ одномъ опытѣ, показанномъ А. С. Поповымъ, и представлявшемъ въ то время нѣчто совершенно новое. Изъ двухъ лампочекъ накаливанія одна была включена въ обыкновенную цѣпь, а вторая въ цѣпь, содержащую большую самоиндукцію (электромагнитъ). При замыканіи цѣпей первая лампочка мгновенно начинала ярко свѣтиться, вторая же весьма медленно достигала полнаго блеска.

5. Г-жа Е. Н. Яковкина обращается къ собранію со слѣдующими словами:

«Господа! Я пришла сюда не только въ честь и въ память Александра Степановича, но и затѣмъ, чтобы научиться еще лучше цѣнить этого чудеснаго человѣка, котораго мы потеряли такъ рано. Какая горестная утрата! Какая жалость и какая обида!

Какъ ничтожную дань, какъ выраженіе нашего величайшаго уваженія къ нему, я предлагаю вамъ, господа, заботу о памятникѣ на его могилѣ.

Я обращаюсь ко *всѣмъ* его товарищамъ и ко *всѣмъ* его ученикамъ, но еще больше и энергичнѣе я обращаюсь къ его товарищамъ—морякамъ. Конечно, тамъ онъ былъ болѣе «свой человѣкъ», хотя я и понимаю, что его открытіе есть наше общее достояніе и драгоценность. Въ этихъ стѣнахъ всѣ мы слышали много доклада довѣ о чудесныхъ работахъ Александра Степановича.

Ежели онъ передалъ хотя часть своей талантливости своимъ сыновьямъ, Степану и Александру, ежели онъ передалъ своимъ ученикамъ свою способность работать, объяснять и учить просто, ясно и даже изящно, то въ этихъ-же стѣнахъ мы услышимъ, ко-



нечно, когда-либо о работахъ его сыновей и его учениковъ. Я вѣрю въ это!»

6. Единогласно принимается предложеніе нѣкоторыхъ членовъ Физич. Отд. о сохраненіи навсегда въ спискахъ членовъ Р. Физико-Химическаго Общества имени А. С. Попова.

7. А. А. Кракау предлагаетъ членамъ Физ. Отдѣленія принять участіе въ учрежденіи проектируемой при Электротехническомъ Институтѣ преміи имени А. С. Попова за научные труды по физикѣ и электротехникѣ и избрать делегатовъ отъ Отдѣленія въ комиссію для выработки правилъ о преміи. Собраніе принимаетъ предложеніе и избираетъ делегатами Н. Г. Егорова и Н. А. Гезехуса.

8. Н. Г. Егоровымъ высказывается пожеланіе, чтобы ближайшими сотрудниками и учениками А. С. Попова было составлено подробное описаніе всѣхъ опытовъ покойнаго. А. А. Кракау заявляетъ, что эта работа уже намѣчена къ осуществленію въ Электротехническомъ Институтѣ.

9. Въ заключеніе, по предложенію Товарища Предсѣдателя собраніе выражаетъ присутствующей на засѣданіи семьѣ покойнаго А. С. Попова свое соболѣзнованіе.

---

## ПРОТОКОЛЬ

240 (290)-го засѣданія Физическаго Отд. Р. Ф.-Х. О.

24-го января 1906 года.

Предсѣдательствуетъ товарищъ Предсѣдателя Н. А. Гезехусъ.

1. Предсѣдатель отъ имени Совѣта Отдѣленія читаетъ пріѣзственный адресъ О. Д. Хвольсону слѣдующаго содержанія:

„Глубокоуважаемый Орестъ Даниловичъ, 28 Дек. 1905 г. исполнилось 30-лѣтіе Вашей дѣятельности. Совѣтъ Физическаго Отдѣленія Русскаго Физико-Химическаго Общества считаетъ своимъ долгомъ принести Вамъ свое поздравленіе и выразить свое глубокое почтеніе предъ тридцатилѣтнимъ научнымъ трудомъ.

Многіе изъ насъ Ваши ученики; воспоминаніе о Вашихъ лекціяхъ, живо въ насъ и теперь. Но аудиторія Ваша гораздо обширнѣе университетской: своими многочисленными популярными

лекціями и статьями въ періодическихъ журналахъ Вы возбудили любовь и интересъ къ Физикѣ во многихъ и многихъ изъ широкой публики, и Ваше имя, по справедливости, пользуется большою извѣстностью среди русской интеллигенціи.

Физическое Общество гордится Вашимъ постояннымъ близкимъ участіемъ въ нашихъ научныхъ занятіяхъ и нашихъ дѣлахъ, и только Вашъ категорическій отказъ заставилъ замолкнуть многократно выраженное желаніе Отдѣленія видѣть Васъ своимъ председателемъ.

Съ 1897 г. Вы предприняли огромный трудъ: изданіе «Курса Физики». Вашъ курсъ представляетъ собою третій университетскій курсъ физики петербургскихъ ученыхъ. Каждый былъ выраженіемъ своего времени; шеллингианство Велланскаго смѣнилось эмпиризмомъ нѣмецкой школы въ курсѣ Э. Э. Петрушевскаго. Вашъ Курсъ характеризуется современнымъ стремленіемъ всемірной науки отыскать апріорныя основы въ томъ опытномъ знаніи, которое представляетъ собою удивительное ученіе о физическихъ явленіяхъ. Это дѣйствительно Вашъ курсъ; въ немъ слышатся Ваши лекціи; но Европейская наука признала его и своимъ, какъ это видно изъ отзывовъ о Курсѣ нѣмецкой, англійской и французской критики, и доказано переводами его на нѣмецкій и французскій языки.

Вы всегда относились серьезно и тепло даже къ самымъ мелкимъ работамъ русскихъ физиковъ; детальнымъ изложеніемъ ихъ въ своемъ Курсѣ Вы возбудили интересъ къ нимъ и въ ученомъ мірѣ западной Европы.

Это справедливое отношеніе вызываетъ къ Вамъ чувство благодарности и, нѣтъ сомнѣнія, повліяетъ благотворномъ образомъ на прогрессъ нашей отечественной науки.

Позвольте же, Орестъ Даниловичъ, пожелать Вамъ долгаго продолженія Вашей научной дѣятельности и скорѣйшаго окончанія курса тѣмъ четвертымъ тономъ, который будетъ говорить о самой широкой схемѣ физической науки—объ электричествѣ. Невольно вспоминается, что Вы были двадцать лѣтъ тому назадъ однимъ изъ первыхъ популяризаторовъ ученія объ электричествѣ на своихъ лекціяхъ въ Техническомъ Обществѣ, въ своемъ популярномъ руководствѣ и въ статьяхъ объ опытахъ Гертца».

Собраніе единодушно и горячо привѣтствуетъ юбиляра. О. Д. Хвольсонъ благодаритъ отдѣленіе за привѣтствія.

2. Обсуждается вопросъ о замѣщеніи должности председателя Физич. Отд., освободившейся за смертью А. С. Попова. Послѣ

обмѣна мѣнѣй постановлено, что избранный на 1906 годъ товарищъ Предсѣдателя вступаетъ въ должность предсѣдателя.

3. Отъ Совѣта кандидатомъ на должность товарища Предсѣдателя предлагается Н. Г. Егоровъ. Г.г. членами представлены въ качествѣ кандидатовъ, закрытой подачей голосовъ, Н. Г. Егоровъ, О. Д. Хвольсонъ и С. Я. Терешинъ. Выборы новаго товарища предсѣдателя должны состояться на ближайшемъ засѣданіи Отдѣленія.

4. Отъ Американскаго Философскаго Общества получено Физич. Отд. приглашеніе на празднованіе 200 лѣтія дня рожденія Веніамина Франклина, имѣющее быть въ Филадельфіи 17—20 апрѣля. Постановлено отправить отъ имени Отдѣленія привѣтственное письмо Американскому Философскому Обществу,

5. Заслушано предложеніе, полученное отъ редакціи журнала Физикъ-Любитель съ просьбой вступить въ обмѣнъ изданіями. Предложеніе принято.

6. Единогласно избирается въ члены Р. Ф.-Х. О. по Физич. Отд. Юрій Карловичъ Грюнвальдъ.

7. Утверждается предложеніе казначея отдѣленія А. П. Афанасьева о приѣмѣ отъ г.г. членовъ взносовъ по частямъ.

8. Предсѣдатель сообщаетъ о смерти члена Физическаго Отдѣленія, заслуженнаго профессора Технологическаго Института Михаила Николаевича Демьянова, скончавшагося 20-го января послѣ продолжительной болѣзни.

Память покойнаго почтена вставаніемъ.

9. Въ бібліотеку отдѣленія поступили слѣд. брошюры и книги:

1. Н. Abrahamet P. Langevin. Les quantités élémentaires d'électricité, ions, électrons et corpuscules. Paris 1905.

2. Н. Kobold. Der Bau des Fixsternsystems mit besonderer Berücksichtigung der photometrischen Resultate. Heft 11, Braunschweig 1906.

3. А. Поповъ. Инструкція къ употребленію приборовъ телеграфированія безъ проводовъ.

4. Н. А. Гезехусъ. Свѣточувствительность селена (ст. 6 я). Отд. отд. Ж. Р. Ф.-Х. О.

5. А. Петровскій. Обобщеніе формулъ, выражающихъ распрежденіе потенциала въ неоднородной средѣ. Отд. отд. Ж. Р. Ф.-Х. О.



## ПРОТОКОЛЬ

241 (291)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія Р. Ф.-Х. О.

14-го февраля 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 38 членовъ.

1) Н. А. Гезехусъ сообщаетъ о работахъ комиссіи по учрежденію преміи имени А. С. Попова, участіе въ которой приняли слѣд. учрежденія: Электротехническій Институтъ, Общество электротехниковъ, И. Р. Техническое Общество, Мѣнные офицерскіе классы и Физич. Отд. Р. Ф.-Х. О.

2) В. К. Лебединскій, согласно постановленію Совѣта предлагаетъ отдѣленію избрать замѣстителемъ покойнаго А. С. Попова въ журнальной комиссіи В. В. Лермонтова. Предложеніе принимается единогласно.

3) В. К. Лебединскій напоминаетъ Отдѣленію, что Физическая часть журнала Общества должна быть въ настоящемъ году переходною формою къ тому журналу, который съ 1907 г. будетъ издаваться Отдѣленіемъ. Въ виду этого большое значеніе имѣетъ дѣятельность Рефератной комиссіи, озабоченной составленіемъ II-го Отдѣла Физической части журнала Общества; статьямъ этого отдѣла съ настоящаго года будетъ приданъ характеръ небольшихъ обзоровъ. Докладчикъ обращается къ Отдѣленію съ просьбою участвовать въ составленіи обзоровъ, причемъ указываетъ, что всѣ справки относительно темъ, имѣющихся уже въ Рефератной комиссіи, можно получить у секретаря ея Д. С. Рождественскаго.

Докладчикъ отъ имени Журнальной комиссіи сообщаетъ ея предложеніе: издать обзоры, имѣющіе появиться въ Физической части этого года, двумя отдѣльными брошюрами въ числѣ 200 экземпляровъ; это изданіе должно ознакомить болѣе широкую публику съ будущимъ журналомъ Отдѣленія.

Это предложеніе принимается единогласно.

4) Выборы тов. предсѣдателя откладываются, за непробытіемъ достаточнаго числа членовъ, до слѣдующаго засѣданія, на которомъ,

огласно правиламъ Отдѣленія, избраніе состоитъ при всякомъ числѣ членовъ.

5) А. А. Петровскій дѣлаетъ сообщеніе:

«Измѣреніе количества энергіи, излучаемой отправительнымъ проводомъ станціи беспроволочнаго телеграфа».

Методъ, предлагаемый авторомъ, состоитъ въ слѣдующемъ.

Въ земляное соединеніе отправительнаго провода (пучность кабеля) вводится тепловой амметръ, на которомъ и отсчитывается оказаніе. Затѣмъ проводъ отращивается и замѣняется конденсаторомъ (статическая емкость котораго равна таковой же для провода), переменнѣйшей самоиндукціей и переменнымъ безиндукціоннымъ сопротивленіемъ. Заставляя спираль работать при прежнихъ условіяхъ, оставляя тотъ же искровой промежутокъ, подгоняя переменнѣйшей самоиндукціей прежнюю длину волнъ и подгоняя переменнымъ сопротивленіемъ прежнюю силу тока на тепловомъ амметрѣ, авторъ считаетъ возможнымъ допустить тождественность циркуляціи колебательнаго тока въ случаѣ провода и въ случаѣ конденсатора. При этомъ трата энергіи на тепло Джуля въ переменномъ сопротивленіи соответствуетъ тратѣ ея на излученіе съ провода.

Подробное изложеніе этого вопроса будетъ напечатано въ одномъ изъ ближайшихъ номеровъ журнала.

Докладъ вызвалъ оживленный и продолжительный обмѣнъ мнѣній, въ которомъ приняли участіе многіе члены Отдѣленія.

6) В. В. Николаевъ демонстрируетъ нѣкоторыя явленія, происходящія съ магнитными и діаманитными тѣлами въ магнитномъ полѣ.

Докладчикъ замѣчаетъ, что въ курсахъ физики отталкиваніе діаманитныхъ тѣлъ отъ магнитнаго полюса иногда объясняется явленіемъ на сторонѣ діам. тѣла, обращенной къ полюсу полярности, одноименной съ полярностью самого полюса. Это объясненіе совершенно неправильно: въ дѣйствительности явленіе происходитъ потому что проницаемость промежуточнаго слоя воздуха больше таковой діаманитнаго тѣла, и, согласно съ формулами магнетизма, къ воздушному слою пограничному съ діам. тѣломъ, оказываются приложенными нормальныя силы, направляющіяся къ послѣднему, могущія его смѣстить. Такъ какъ отталкиваніе напр. висмута наблюдается и въ пустотѣ, обладающей проницаемостью, большею, чѣмъ висмутъ, то приходится допустить, не только нагнетеніе эфира, но и смѣщеніе его, т. е. текучесть.

Затѣмъ докладчикъ показываетъ слѣдующіе опыты:

*Смѣщеніе магнитной жидкости подъ вліяніемъ полярности, одинаковой съ полюсомъ.*

Черезъ дно стеклянаго сосуда пропущенъ цилиндрикоконическій желѣзный стержень въ 2,5 см. длиною и діаметромъ въ 1 см.; въ сосудъ наливаютъ крѣпкій растворъ  $\text{FeCl}_3$ , который слегка покрываетъ остріе конуса; на растворъ желѣзной соли капаютъ нитробензолъ, пока надъ остріемъ не образуется жидкая плавающая нитробензоловая лепешка; сосудъ помѣщаютъ на полюсъ  $\alpha$ -магнита, и тогда, при замыканіи тока, наблюдается, что поднявшійся надъ остріемъ растворъ разрываетъ лепешку нитробензола на двѣ части, соскальзывающія къ бокамъ сосуда и, на экранѣ, будетъ ясно виденъ подъѣмъ раствора. Подобно этому поднятію раствора и воздѣхъ около діаманта долженъ выталкиваться отъ полюса.

*Движеніе магнитнаго тѣла къ мѣсту схода магнитныхъ трубокъ.*

Опытъ производился съ крѣпкимъ растворомъ ( $\text{FeCl}_3$ ), проникаемость котораго по И. И. Боргману около (1,0006) и присутствіе котораго въ м. полѣ весьма мало измѣняетъ распредѣленіе м. трубокъ даннаго поля. Для большей поучительности (демонстративности) висящій на нити шарикъ съ растворомъ помѣщался въ сильно разсѣянномъ полѣ, образовавшемся между остріемъ конического полюса и противустоящею плоскостію плоскаго полюса; не смотря на то, что шарикъ находился въ разстояніи только полу-миллиметра отъ плоскости и въ разстояніи около 25 миллим. отъ вершины конуса, онъ все таки притягивался къ послѣднему т. е. къ точкѣ схода магн. трубокъ. Наполняя шарикъ все болѣе слабыми растворами съ проникаемостями, все болѣе приближающимися къ прониц. воздуха, можно было бы уменьшать разстояніе отъ плоскости до произвольно малой величины и тогда нельзя было бы объяснить притяженіе къ конусу по Кулоновской теоріи.

7) А. П. Ганскій дѣлаетъ докладъ о полномъ солнечномъ затменіи 30 (17) авг. 1905 г., которое наблюдалось имъ въ Испаніи. Докладъ сопровождается многочисленными свѣтовыми картинками и вызываетъ горячее одобреніе присутствующихъ. О. Д. Хвольсонъ спрашиваетъ у докладчика, гдѣ будетъ видимо ближайшее солнечное затменіе въ Россіи.

А. И. Воейковъ замѣчаетъ, что на основаніи свѣдѣній, полученныхъ отъ метеорологовъ, экспедиціи для наблюденія затменія (17) 30 VIII не были посланы на С. берегъ Испаніи, гдѣ погода



въ это время бываетъ часто облачною, а были посланы въ Среднюю и В. Испанію, гдѣ погода обыкновенно бываетъ лучше. Къ сожалѣнію, въ день затменія условія были необычны; въ Ю. Европѣ былъ огромный циклонъ. Въ окрестностяхъ Петербурга были сильныя В. вѣтры; близъ Райвола, на берегу Финскаго залива А. И. Войковъ наблюдалъ такую низкую воду, каковой до тѣхъ поръ никогда не видѣлъ; въ это время у насъ преобладаютъ западныя вѣтры, а восточныя рѣдки.

8) Н. Г. Егоровъ сообщаетъ главные результаты поляриметрическихъ и электрометрическихъ изслѣдованій въ полосѣ полного солнечнаго затменія 1905 г., по краткимъ отчетамъ французскихъ экспедицій (напечатанныхъ въ С. Р. за 1905 и 1906 г.г.).

Въ Алжирѣ, въ Робервилѣ, Салэ (Salet), пользуясь экваторіаломъ съ объективомъ въ 95 мм. и чувствительнымъ полярископомъ Савара-обнаружилъ не только радіальную поляризацию солнечной короны на разстояніи  $1\frac{1}{2}$  діаметровъ, съ максимумомъ на разстояніи  $4'—6'$  отъ луннаго диска, но и вращеніе плоскости поляризации на  $2^\circ,5$  вправо. Этотъ замѣчательный фактъ, доказывающій реальность солнечнаго магнитнаго поля, подтвердился и на фотографическихъ снимкахъ. Не менѣе интересенъ результатъ спектрополяриметрическихъ фотограммъ, полученныхъ при помощи николя съ главнымъ сѣченіемъ параллельнымъ щели спектрографа, прикрывавшаго одну ея половину. Спектръ фотографированъ съ той части короны, гдѣ былъ видѣнъ солнечный выступъ. Сплошной спектръ отраженного свѣта былъ замѣтно ослабленъ николемъ. Зеленая корональная линія была одинакова ярка въ обоихъ половинахъ щели. Выступы не поляризованы. По мнѣнію Салэ линіи не принадлежатъ выступамъ, и не коронѣ. Въ Aleosebra (въ Италіи) Ландереръ фотографировалъ солнечную корону съ помощью астрофотографическаго объектива 77 мм. діам. при  $f=88$  мм. и призмы Вульстена (длина 62 мм.). Получены три клише при экспозиціяхъ  $6^s$ ,  $4^s$  и  $5^s$ . На каждой пластинѣ по два изображенія взаимно дополняющія; максимальная поляризация во внѣшней коронѣ. Количество поляризованнаго свѣта отъ 0,50 до 0,60.

Подобный же результатъ полученъ Meslin въ Бургасѣ съ помощью фотополяриметра Корню (описаннаго въ каталогахъ Pellin). Не смотря на краткую продолжительность полной фазы (2 м.) Meslin успѣлъ изслѣдовать во 1), что количество поляризованнаго свѣта въ солнечной коронѣ достигаетъ  $50\%$ , какъ около ея полюсовъ, такъ и въ экваторіальныхъ точкахъ, и во 2) что частная поляри-

зація — прямолинейная, такъ какъ, примѣняя пластинку Бравэ, М. не обнаружилъ вовсе эллиптической поляризаціи.

Электрометрическія изслѣдованія были особенно удачны произведены Нордманомъ въ Алжирѣ, на станціи Djebel-skidda, при помощи самопишущаго электрометра Маскара и самопишущаго счетчика іоновъ въ атмосферѣ, конструированнаго по плану наблюдателя (описанъ въ С. Р. 1905. 13 Fevr.). Электрометры были установлены на высотѣ 16 м., на разстояніи 50 м. отъ морского берега. До дня затмѣнія получено 23 суточныхъ кривыхъ и для эл. поля, и для числа  $+$  іоновъ.

Во время затмѣнія суточный ходъ кривыхъ рѣзко измѣнился наибольшій максимумъ эл. поля за весь періодъ наблюденій наступилъ черезъ 45 мин. послѣ полной фазы, а въ соотвѣтствіе ему оказалось и замѣтное уменьшеніе числа положительныхъ іоновъ, съ minimum спустя 45 м. послѣ полной фазы.

Что касается вліянія затмѣнія на магнитные элементы, то надо замѣтить, что не смотря на пользованіе приборами большей чувствительности—вполнѣ несомнѣнныхъ результатовъ пока не имѣется.

Бывшіе въ ближайшіе дни около (17) 30 ав. 1905 магнитныя бури сильно усложнили кривыя. Однако, Сігега, производившій магнитныя наблюденія въ Ебра (въ Испаніи), утверждалъ, что на его фотограммахъ кривыя во время затмѣнія вообще приблизились къ нормамъ и тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ ближе находился наблюдательный пунктъ къ центральной линіи полосы затмѣнія.

9) В. Ф. Миткевичъ дѣлаетъ сообщеніе объ электродахъ-зондахъ для электрометрическихъ работъ съ электролитами. Сообщеніе будетъ напечатано въ Журналѣ Общества.

10) В. С. Игнатовскій демонстрируетъ ртутную лампу Цейсса, дающую до 50 % ультрафіолетоваго свѣта.

Въ бібліотеку отдѣленія поступили слѣд. изданія:

1) Руководство для плаванія изъ Кронштадта во Владивостокъ и обратно. Вып. 6, ч. 1. Изд. Гл. Гидрографич. Управл. Спб. 1905.

2) Лоція русскаго берега Балт. моря. Изд. Гл. Гидрогр. Управл. Спб. 1905.

3) Записки по гидрографіи, издан. Главн. Гидрограф. Управл. вып. XXVII. Спб. 1905.

5) Наблюденія Метеорологич. Обсерваторіи Лѣсного Института въ С.-Петербургѣ за 1904 г. Спб. 1905.

## Положеніе о преміи имени изобрѣтателя беспроводнаго телеграфа Александра Степановича Попова.

§ 1. Въ память выдающагося ученаго изобрѣтателя беспроводнаго телеграфа Александра Степановича Попова основывается премія слѣдующими учрежденіями и обществами: Электротехническимъ Институтомъ Императора Александра III-го, Миннымъ Офицерскимъ классомъ, Физическимъ отдѣленіемъ Русскаго Физико-Химическаго общества, VI-мъ (Электротехническимъ) отдѣломъ Императорскаго Русскаго Техническаго общества и Обществомъ Инженеръ-Электриковъ.

§ 2. Капиталъ для преміи имени А. С. Попова составляется:

а) изъ начальныхъ взносовъ, дѣлаемыхъ каждымъ изъ вышеупомянутыхъ учреждений и обществъ.

б) изъ пожертвованій почитателей заслугъ Александра Степановича Попова, для чего Совѣтъ Электротехническаго Института открываетъ подписку.

в) изъ сбора съ лекцій и отъ продажи сочиненій, посвященныхъ памяти А. С. Попова.

§ 3. Первая выдача, въ размѣръ 500 рублей, присуждается изъ капитала преміи въ день годовщины смерти А. С. Попова, 31-го Декабря 1906 года.

Къ этому же времени Комиссіей делегатовъ отъ вышепоименованныхъ учреждений и обществъ устанавливаются размѣръ и сроки послѣдующихъ выдачъ преміи изъ процентовъ съ капитала, о чемъ доводится до всеобщаго свѣдѣнія. Капиталъ послѣ первой выдачи преміи остается неприкосновеннымъ.

§ 4. Премія учреждается при Электротехническомъ Институтѣ, на который и возлагается храненіе капитала преміи, обращаемаго въ Государственныя или гарантированныя Правительствомъ процентныя бумаги. Совѣтъ Института ежегодно сообщаетъ отчетъ о движеніи суммъ капитала тѣмъ учреждениямъ и обществамъ, которыя участвовали въ основаніи преміи.

§ 5. Для повѣрки суммъ, а также для изысканія средствъ къ ихъ увеличенію въ началѣ cadaго года избирается Ревизіонная комиссія, по одному делегату отъ cadaго изъ вышеупомянутыхъ учреждений и обществъ.



§ 6. Премія выдается за лучшія оригинальныя изслѣдованія и изобрѣтенія по электричеству и его примѣненіямъ, произведенныя въ Россіи и изложенныя на русскомъ языкѣ. Рукописи или печатныя изданія, представляемыя на конкурсъ для преміи, должны присылаться въ Электротехническій Институтъ не позже, какъ за шесть мѣсяцевъ до срока выдачи ея. Кромѣ работъ, представленныхъ конкурентами, обсужденію подлежатъ также изслѣдованія и изобрѣтенія, рекомендуемыя учрежденіями и обществами, участвовавшими въ учрежденіи преміи.

*Примѣчаніе:* Для представленія и рекомендаціи работъ на первую выдачу преміи назначается срокъ 1-е Октября 1906 года.

§ 7. Присужденіе преміи производится делегатами, избираемыми для этой цѣли, въ числѣ двухъ, каждымъ изъ учреждений и обществъ, участвовавшихъ въ основаніи преміи. Избранной Комиссіи делегатовъ предоставляется право приглашать къ личному участию въ ея трудахъ извѣстныхъ специалистовъ по тѣмъ отраслямъ, къ которымъ относятся конкурирующія работы, а также входитъ въ письменныя сношенія съ лицами, мнѣнія которыхъ Комиссія желала бы принять въ соображеніе при присужденіи преміи. Делегаты избираются не позже, какъ за шесть мѣсяцевъ до срока выдачи преміи. Они въ конкурсѣ не участвуютъ.

§ 8. Въ случаѣ невыдачи преміи, послѣдняя причисляется къ неприкосновенному капиталу преміи.

---

## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

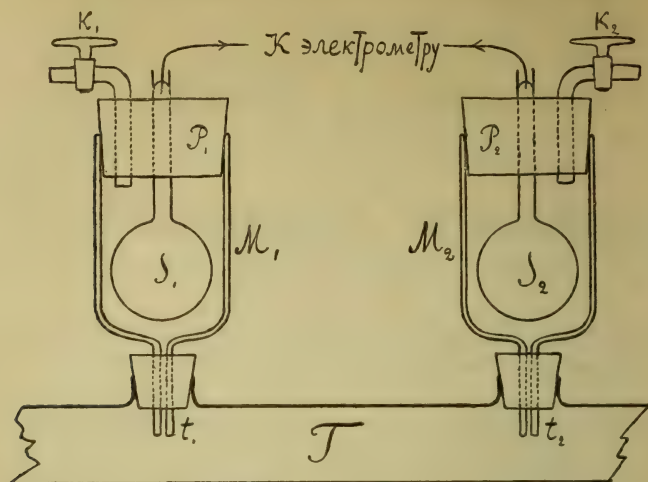
## Электроды-зонды для электрометрическихъ работъ съ электролитами.

В. Ф. Миткевича.

Доложено въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 14 февр. 1906 г.

Иногда при опредѣленіи сопротивленія электролитовъ по тѣмъ или инымъ соображеніямъ можетъ оказаться выгоднымъ прибѣгнуть къ такъ называемому способу амперметра и вольтметра, т. е. вычислять сопротивление по силѣ тока и разности потенціаловъ. Опредѣленіе силы тока никакихъ затрудненій не представляетъ. Иначе обстоитъ дѣло съ опредѣленіемъ разности потенціаловъ между двумя точками въ электролитѣ. Здѣсь могутъ встрѣтиться различныя обстоятельства, осложняющія точное измѣреніе разности потенціаловъ. Въ этомъ отношеніи главное значеніе имѣютъ явленія, возникающія на поверхностяхъ соприкосновенія электролита съ электродами-зондами, безъ которыхъ въ данномъ случаѣ, вообще говоря, обойтись невозможно. Обыкновенно примѣняются металлические, напр. платиновые, электроды-зонды. Измѣреніе разности потенціаловъ при помощи гальванометра съ большимъ сопротивленіемъ должно признать недопустимымъ въ виду поляризаціи электродовъ-зондовъ. Повидимому въ данномъ случаѣ единственнымъ средствомъ измѣренія является примѣненіе электрометра. Однако способъ этотъ можно считать безупречнымъ только постольку, поскольку тождественны условія, въ которыхъ находятся оба электрода-зонда. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда, напримѣръ, электроды-зонды находятся въ мѣстахъ съ различной температурой, или когда электролитъ неоднороденъ, необходимо принимать спеціальныя мѣры къ тому, чтобы контактные разности потенціаловъ на концахъ электродовъ-зондовъ не вліяли на результатъ. Я полагаю, что въ данномъ случаѣ можно слѣдующимъ способомъ устроить электроды-

зонды, вполне безупречные въ вышеуказанномъ отношеніи. На прилагаемомъ чертежѣ схематически изображено подобное устройство.



Каждый электродъ-зондъ состоитъ изъ стакана М, оканчивающагося внизу капиллярной трубкой  $t$ , которая въ этомъ случаѣ играетъ роль зонда и вставляется внутрь трубки Т или аналогичнаго сосуда, содержащаго изслѣдуемый электролитъ. Стаканъ М закрывается пробкой Р, сквозь которую проходятъ двѣ стеклянныхъ трубки. Одна изъ нихъ снабжена краномъ К и служитъ для втягиванія электролита внутрь стакана М. Другая оканчивается въ стаканѣ шаромъ S, который заполняется ртутью, соединяемой металлически съ однимъ изъ зажимовъ электрометра. Такимъ образомъ электрометръ оказывается включеннымъ послѣдовательно съ двумя конденсаторами, обкладками которыхъ служатъ ртуть и электролитъ, а діэлектрикомъ—стекляныя стѣнки шаровъ S. Ясно, конечно, что электрометръ при такомъ расположеніи будетъ показывать не полную разность потенциаловъ между тѣми мѣстами, куда помѣщены зонды, но лишь извѣстную часть этой разности потенциаловъ—въ зависимости отъ соотношенія емкостей зондовъ и самого электрометра. Это впрочемъ не представляетъ никакого осложненія: стоять только предварительную градуировку электрометра производить черезъ емкости электродовъ-зондовъ. Для этого можетъ оказаться болѣе удобнымъ наполнять стаканы М ртутью вмѣсто электролита, или просто, вынуть пробки Р изъ стакановъ М и опустить шары S въ другіе стаканы со сплошнымъ дномъ, заполненные ртутью.



Для того, чтобы судить о томъ, какого порядка должна быть чувствительность электрометра, приведу слѣдующія данныя. Если радиусы шаровъ (внутренній и вѣшній) равны соответственно 7 и 5 мм., то емкость каждаго конденсатора-зонда будетъ порядка 100 электростатическихъ единицъ. Принимая же емкость электрометра (скажемъ, Долежалака) въ 50 электростатическихъ единицъ, не трудно подсчитать, что разность потенциаловъ у зажимовъ электрометра будетъ составлять около 85% полной разности потенциаловъ между концами электродовъ-зондовъ. Такимъ образомъ ясно, что выборъ подходящаго электрометра для работы съ вышеописанными электродами-зондами не можетъ представить какихъ либо затрудненій.

---

### Electrodes—sondes pour les mesures électrométriques concernant les électrolytes.

Par W. T. Mitkewiç.

Pour pouvoir appliquer à des électrolytes la méthode de l'ampèremètre et du voltmètre, l'auteur propose de substituer aux électrodes ordinaires, plongeant dans le liquide aux endroits entre lesquels on veut mesurer la différence des potentiels, par une sorte d'électrodes-condensateurs. Supposons, pour fixer les idées, un tube rempli d'électrolyte, dont on veut mesurer la résistance, traversé par un courant d'intensité donnée et muni de deux tubulures, portant chacune un entonnoir cylindrique, communiquant au tube par un ajutage capillaire, et remplis du même liquide. Une bulle sphérique en verre, remplie de mercure en communication avec l'électromètre, plonge dans chaque entonnoir. Il est évident que cet électromètre mesure une différence des potentiels proportionnelle à la différence que l'on se propose de mesurer. Le coefficient de proportionnalité dépend de la forme et des dimensions des condensateurs—sondes et peut être déterminé par une expérience séparée, par exemple en remplissant les entonnoires de mercure.

Resumé par W. Lermantov.

---

## О новомъ способѣ опредѣленія коэффициентовъ самоиндукціи.

Б. Л. Розинга.

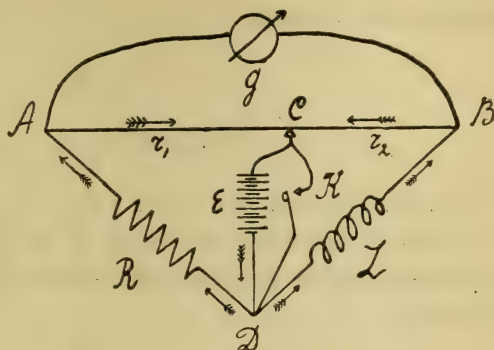
Кому приходилось имѣть дѣло съ опредѣленіемъ коэффициентовъ самоиндукціи при помощи повсемѣстно распространеннаго въ настоящее время способа Максвелля—Релея, тотъ знаетъ, сколько труда и терпѣнія требуетъ иногда этотъ способъ. Очень часто способъ этотъ оказывается совершенно непримѣнимымъ, напр. при опредѣленіи очень большихъ коэффициентовъ самоиндукціи; часто онъ даетъ результаты, не соотвѣтствующіе дѣйствительности, именно въ случаяхъ наиболѣе распространенныхъ, когда мы опредѣляемъ коэффициенты самоиндукціи катушекъ съ желѣзными сердечниками. Въ этихъ случаяхъ к. с. зависятъ отъ силы тока, способъ же Максвелля даетъ опредѣленіе ихъ при весьма слабыхъ пульсирующихъ токахъ неопредѣленной силы. Понятно отсюда, что въ настоящее время дѣлаются попытки найти такой способъ опредѣленія самоиндукціи, который давалъ бы возможность производить измѣренія легко, скоро, въ самыхъ широкихъ предѣлахъ и при какихъ угодно силахъ тока; однимъ словомъ получить способъ, обладающій тѣми-же качествами, какими обладаютъ имѣющіеся въ нашемъ распоряженіи способы опредѣленія электрическихъ сопротивленій. Правда, въ обыкновенной практикѣ опредѣленіе коэффициентовъ самоиндукціи не представляетъ такой настоятельной необходимости, какъ опредѣленіе сопротивленій, но это, вѣдь, составляетъ вопросъ времени, и задержка его объясняется отчасти тѣмъ, что техника измѣреній въ этомъ отношеніи плохо разработана. По самой же своей сущности к. с., играющій роль момента инерціи въ явленіяхъ электрическаго тока, представляетъ, какъ всѣмъ извѣстно, не меньшее значеніе, чѣмъ сопротивленіе, въ случаяхъ пульсирующихъ или переменныхъ токовъ, т. е. во всѣхъ случаяхъ примѣненія электромагнитныхъ аппаратовъ

йствующих прерывистымъ образомъ, въ телефонномъ и телеграфномъ дѣлѣ и другихъ областяхъ электрической сигнализаци, и техники переменныхъ токовъ и др.

Въ поискахъ за разрѣшеніемъ этого вопроса я, наткнулся на способъ, отвѣчающій поставленнымъ выше требованіямъ и, повидимому, имѣющій практическое значеніе.

Схема его (фиг. 1) есть мостикъ Витстона, составленный изъ хорды  $AB$ , неиндуктивного сопротивления и измѣряемого коэффициента самоиндукціи и снабженный дополнительной вѣтвью  $CD$  замыкателемъ  $K$ , дающимъ возможность производить короткое замыканіе точекъ  $C$  и  $D$  прикрѣпленія проводовъ, идущихъ отъ батареи  $E$ . Установивши контактъ  $C$ , такъ что

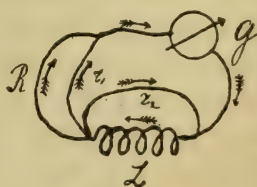
Фиг. 1.



токъ въ гальванометрѣ становится равнымъ нулю, производимъ упомянутое короткое замыканіе; тогда токъ во всѣхъ вѣтвяхъ мостика, слѣдоват. и въ вѣтви  $BD$  исчезаетъ, и часть экстратокъ, возникающаго вслѣдствіе этого, пробѣгаетъ черезъ гальванометръ, гдѣ и подвернется измѣренію. Соединеніе частей мостика, являющееся послѣ обработки короткаго замыканія, изображено на фиг. 2. Не трудно опре-

делить на основаніи этой схемы то количество электричества, которое пройдетъ черезъ гальванометръ. Назовемъ силу тока въ вѣтви  $BD$  передъ короткимъ замыканіемъ черезъ  $i$ , коэф. самоиндукціи— $L$ , сопротивленіе ея— $X$ , сопротивленіе вѣтви  $AD$ — $R$ , сопротивленіе реохорда— $r$ , а дѣльныхъ частей его— $r_1$  и  $r_2$ , сопротивленіе гальванометра  $G$  черезъ  $\rho$  и положимъ, что к. с. вѣтвей  $AD$ ,  $AC$  и  $CB$ , также гальванометра равны нулю. (Въ гальванометрахъ типа Арсонваля это послѣднее условіе практически вполне осуществляется). Въ такомъ случаѣ на основаніи законовъ Кирхгофа мы

Фиг. 2.





легко получимъ, что сила тока въ гальванометрѣ  $G$  будетъ числовой величинѣ равна:

$$J = L \frac{di}{dt} \frac{r_2}{X(r_2 + \frac{r_1 R}{r_1 + R} + \rho) + r_2(\frac{r_1 R}{r_1 + R} + \rho)}$$

или послѣ подстановокъ:

$$r_2 = \frac{Xr}{X+R} \text{ и } \frac{r_1}{r_1+R} = \frac{r}{r+X+R}$$

и приведенія получимъ:

$$J = \frac{L \frac{di}{dt}}{(X+R)(1 + \frac{\rho}{r}) + \rho}.$$

Отсюда, умножая обѣ части равенства на  $dt$  и интегрируя его отъ момента короткаго замыканія до исчезновенія экстратока, получимъ количество электричества, прошедшее черезъ гальванометръ, равнымъ:

$$Q = \frac{Li}{(X+R)(1 + \frac{\rho}{r}) + \rho} \dots \dots (1)$$

Если гальванометръ проградуированъ, т. е. составлена таблица его отклоненій и соотвѣствующихъ количествъ электричества, то достаточно знать кромѣ извѣстныхъ уже величинъ еще  $X$  и  $i$ , чтобы изъ ф-ры (1) опредѣлить  $L$ . Эти же величины опредѣляются: первая,  $X$ , изъ формулы мостика Витсона, а вторая,  $i$ , непосредственнымъ наблюденіемъ, напр. измѣреніемъ разности потенциаловъ въ точкахъ  $D$  и  $B$  или наблюденіемъ общей силы тока въ вѣтви  $CD$  и дальнѣйшимъ расчетомъ по формулѣ развѣтвленныхъ проводниковъ. Что касается градуированія гальванометра, то его можно произвести или непосредственно или при помощи расчета на основаніи ф-ры (1), производя наблюденія при помощи извѣстныхъ уже величинъ самоиндукціи, т. е. того или другого эталона. Изъ ф-ры (1) видно, что чувствительность способа увеличивается съ уменьшеніемъ сопротивленія гальванометра  $\rho$ . Затѣмъ нетрудно убѣдиться, что при извѣстномъ предѣльномъ токъ  $i_m$ , который можетъ выдержать реохордъ мостика  $AB$ , наибольшая величина  $Q$  получается при  $X=R$ . Въ самомъ дѣлѣ, когда  $X > R$ , т. е.  $r_2 > r_1$ .

токъ достигаетъ предѣльной силы въ части реохорда  $r_1$  раньше  $r_2$  слѣд. наибольшее значеніе для  $i$  будетъ равно  $\frac{i_m R}{X}$ , и  $Q$  будетъ равно въ такомъ случаѣ:

$$Q = \frac{Li_m R}{X(X + R)\left[1 + \frac{\rho}{r}\right] + \rho X}.$$

Нетрудно видѣть, что въ этомъ случаѣ  $\frac{dQ}{dR} > 0$ .

При обратномъ предположеніи, т. е.,  $X < R$  или  $r_2 < r_1$  предѣльная величина для  $i$  опредѣляется максимумомъ тока въ части реохорда  $r_2$  и будетъ ему равна; въ такомъ случаѣ:

$$Q = \frac{Li_m}{(R + X)\left[1 + \frac{\rho}{r}\right] + \rho}.$$

Для этого случая  $\frac{dQ}{dR} < 0$ . Но, если, при  $X < RQ$  возрастаетъ  $R$ , а при  $X > R$  оно убываетъ съ  $R$ , то отсюда слѣдуетъ, что наибольшее значеніе для  $Q$  лежитъ при  $X = R$ . Въ этомъ случаѣ

$$Q_m = \frac{Li_m}{2X\left(1 + \frac{\rho}{r}\right) + \rho}.$$

Наконецъ третье условіе чувствительности: проволока реохорда должна быть по возможности толста и длинна. Въ самомъ дѣлѣ максимумъ тока  $i_m$  можно считать пропорціональнымъ сѣченію проволоки реохорда, т. е.,  $i_m = u_m \cdot s$ , гдѣ  $u_m$  максимальная плотность тока. Подставляя это выраженіе въ фор. (1), а также замѣняя въ ней  $r$  черезъ выраженіе его въ зависимости отъ длины реохорда  $l$ , его сѣченія  $s$  и удѣльнаго сопротивленія  $k$  получаемъ:

$$Q_m = \frac{Lu_m s}{2X\left(1 + \frac{\rho \cdot s}{kl}\right) + \rho},$$

или:

$$Q = \frac{Lu_m}{2X\left[\frac{1}{s} + \frac{\rho}{kl}\right] + \frac{\rho}{s}},$$

откуда и видно высказанное выше условіе.

Допуская осуществленными условіа чувствительности, т. е., что  $\rho$  достаточно мало, а  $X$  близко къ  $R$ , мы видимъ, что при достаточно большихъ  $X$   $Q$  пропорціонально отношенію  $\frac{L}{X}$ . Иными словами, въ предлагаемомъ способѣ измѣряется въ сущности не коэффициентъ самоиндукціи, а отношеніе к. с. къ сопротивленію. Это составляетъ существенное достоинство способа. Въ самомъ дѣлѣ, мы знаемъ, что въ катушкѣ опредѣленнаго размѣра к. с. возрастаетъ пропорціонально сопротивленію, такъ какъ обѣ величины возрастаютъ пропорціонально квадрату числа оборотовъ обмотки. А это значитъ, что при одной и той же установкѣ и съ одними и тѣми же приборами является возможность измѣрять катушки какъ съ очень тонкой обмоткой и очень большой самоиндукціей, такъ и сравнительно толстой обмоткой и малымъ к. с., лишь бы только размѣры катушки не переходили извѣстнаго минимума, опредѣляемаго чувствительностью примѣняемаго въ этомъ способѣ чувствительнаго гальванометра. Фактическое доказательство этому мы увидимъ ниже.

Въ случаѣ измѣренія проводниковъ, имѣющихъ малыя сопро-

тивленія, когда  $\rho$  имѣетъ величину, сравнимую съ  $X+R$ , чувствительность способа, какъ видно изъ ф-ры (1) значительно уменьшается. Въ этомъ случаѣ болѣе выгодно прибѣгнуть къ схемѣ, изображенной на фиг. 3, отличающейся отъ первой схемы только тѣмъ, что мѣста батареи и гальванометра взаимно перемѣнены. Согласно съ этимъ, вмѣсто

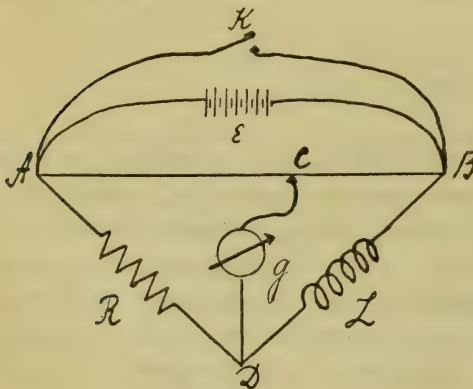


Fig. 3.

ф-ры (1) здѣсь является соотвѣтственно измѣненная формула, а именно:

$$Q = \frac{Li}{(X + r_2) \left[ 1 + \frac{\rho}{r_1 + R} \right] + \rho} \dots \dots \dots (2)$$

Называя по прежнему через  $i_m$  наибольшую допустимую силу тока въ реохордѣ мостика и предполагая, что черезъ вѣтвь  $ADB$



мы можем пропускать достаточно сильные токи, получаемъ при наибольшей силѣ тока въ реохордѣ:

$$Q = \frac{Li_m r_2}{X \left[ (X + r_2) \left( 1 + \frac{\rho}{r_1 + R} \right) + \rho \right]}$$

Эту формулу можно написать такъ:

$$Q = \frac{L}{X} i_m \frac{r_2}{(X + r_2) \left( 1 + \frac{\rho}{r_1 + R} \right) + \rho}$$

Дробь  $\frac{r_2}{(X + r_2) \left( 1 + \frac{\rho}{r_1 + R} \right) + \rho}$  можно считать при малыхъ  $X$  не-

зависимой отъ этой величины [точноѣ при  $r_1 = r_2$  она даже увеличивается съ уменьшеніемъ  $X$ ]. Слѣдовательно, при малыхъ  $X$ , отсюда и  $L$ , мы получаемъ въ этой второй схемѣ тоже самое словіе, которое видѣли раньше по отношенію къ первой схемѣ для большихъ  $X$  и  $L$ ; а именно, что отклоненія гальванометра пропорціональны не измѣряемымъ коэффициентамъ самоиндукціи, а ихъ отношеніямъ къ соотвѣтственнымъ сопротивленіямъ.

Для поясненія сказаннаго привожу результаты нѣсколькихъ измѣреній съ двумя различными мостиками.

I. Мостикъ Лермантова:  $r = 2.05 \omega$ , гальванометръ баллистическій Гартмана и Брауна:  $\rho = 5 \omega$ .  $\frac{1}{4}$

Для опредѣленія значенія одного дѣленія шкалы гальванометра былъ взятъ эталонъ Вина.  $L = 0.1$  генри,  $X = 15.13 \omega$ ,  $R = 10 \omega$ ,  $i = 0.026$  ам. Отклоненіе въ гальванометрѣ получилось  $\alpha = 31.5$  д., отсюда отклоненію на одно дѣленіе гальванометра соотвѣтствуетъ 0.0000233 кулона.

По этому числу были вычислены изъ наблюденій значенія различныхъ дѣленій секомметра Айртона и Перри. Данные опыта:  $X = 11.19 \omega$ ,  $R = 10 \omega$ ,  $i = 0.033$  ам.

1) 0.045 г.	$\alpha = 19.5$	$L = 0.0426$ г.
2) 0.03 г.	$\alpha = 13.5$	$L = 0.0295$ г.
3) 0.02 г.	$\alpha = 10.0$	$L = 0.0218$ г.

II. Универсальный гальванометръ Сименса:  $\rho = 3.4 \omega$ ,  $r = 4.35 \omega$ , значеніе одного дѣленія оказалось равнымъ 0.0001 кулона. Съ этимъ гальванометромъ были произведены лишь приблизительныя

измѣренія; за то онъ позволяетъ дѣлать эти измѣренія самоиндукціи почти съ такою же быстротой, какъ и измѣренія сопротивленій. Были измѣрены:

1) Поляризованное релѣ:  $X = 141 \omega$ ,  $i = 0.07$  ам. Отклоненіе гальв.  $\alpha = 1.25$ ,  $L = 0.78$  генри.

2) Электромагнитъ для очень слабыхъ токовъ:  $X = 20000 \omega$ ,  $i = 0.004$  ам.  $L = 1512$  г.

3) Звонокъ постоянного тока.

$i = 0.05$ ам.	$\alpha = 1$	$L = 0.054$ г.
$i = 0.09$ ам.	$\alpha = 3$	$L = 0.09$ г.
$i = 0.15$ ам.	$\alpha = 6$	$L = 0.1$ г.

4) Пермеаметръ Гопкинсона.

$i = 0.009$ ам.	$\alpha = 1.25$	$L = 4.7$ г.
$i = 0.032$ ам.	$\alpha = 5.5$	$L = 5.7$ г.
$i = 0.048$ ам.	$\alpha = 7.5$	$L = 5.4$ г.
$i = 0.082$ ам.	$\alpha = 9.5$	$L = 3.9$ г.
$i = 0.099$ ам.	$\alpha = 10$	$L = 3.4$ г.

Послѣдніе два примѣра показываютъ рѣзкое измѣненіе к. с. въ зависимости отъ силы тока.

Физическій кабинетъ

Константиновскаго Артиллерійскаго Училища.

1906. Января 24.

## Sur un nouveau moyen de mesurer le coefficient de self-induction.

Par B. L. Rosing.

L'auteur utilise un pont de Wheatstone à fil droit de résistance  $r = r_1 + r_2$ , dont la troisième branche est constituée par une résistance  $R$  sans self-induction, et la quatrième, traversée par un courant  $i$ , de résistance  $X$ , dont le coefficient de self-induction  $L$  est à mesurer. La branche du galvanomètre possède une résistance  $\rho$  et la branche

contenant la batterie est munie d'un contact à court-circuit qui annule sa résistance et la différence des potentiels à ces extrémités. Dans ce cas, l'intensité  $J$  du courant indiquée par le galvanomètre est:

$$J = \frac{L \frac{di}{dt}}{(X + R) \left(1 + \frac{\rho}{r}\right) + \rho}$$

D'où, en intégrant:

$$Q = \frac{L i}{(X + R) \left(1 + \frac{\rho}{r}\right) + \rho}$$

Cette quantité d'électricité  $Q$  est connue, si le galvanomètre ballistique a été gradué, l'intensité  $i$  peut être mesurée directement, de sorte que  $L$  peut être calculé d'après la formule. Quand on se propose de mesurer des résistances petites, il est préférable de placer le galvanomètre à la place de la batterie, et réciproquement.

Resumé par W. Lermantov.

---



## Объ опредѣленіи твердости тѣлъ.

В. В. ЛЕРМАНТОВА.

Доложено въ соединенномъ вѣзданіи Ф.-Х. О. 29 Дек. 1905 г.

Лѣтъ десять тому назадъ, читая появившіяся тогда теоретическія соображенія о закалкѣ стали, я замѣтилъ, что въ случаѣ справедливости этихъ теорій наилучшіе результаты можно ожидать отъ употребленія многихъ веществъ, еще никогда для закалки стали не употреблявшихся. На пасхѣ 1896 г. мнѣ случилось приготовить маленькое сверло, а подъ рукою оказалось одно изъ этихъ веществъ, я и попробовалъ въ немъ закалить. Результатъ превзошелъ мои ожиданія: при полной твердости, безъ отпуски, сверло не крошась сверлило сталь, стекло, закаленную сталь и даже дѣлало замѣтныя углубленія въ напилкахъ. Съ тѣхъ поръ я сдѣлалъ много опытовъ закалки и убѣдился, что вслѣдствіе такихъ пріемовъ, при той же твердости, сопротивленіе разрыву возрастаетъ почти вдвое, но требуется не перегрѣвать и производить закалку вблизи критической температуры взятаго сорта стали.

Пользуясь невольными каникулами этой зимы и тѣмъ, что Физическій Институтъ пріобрѣлъ пирометръ Лепателъе, я произвелъ рядъ опытовъ для опредѣленія наивыгоднѣйшей температуры закалки, а недавно получилъ результаты, указывающіе, что оба употребительные въ наше время способа опредѣленія твердости даютъ измѣреніе совершенно различныхъ свойствъ одного и того же вещества.

Извѣстно, что въ настоящее время примѣняются обыкновенно для опредѣленія степеней твердости: минералогическая шкала Моса, основанная на способности испытуемаго тѣла царапать одинъ изъ характерныхъ минераловъ шкалы и быть царапаемымъ слѣдующимъ по твердости, и абсолютная твердость по идеямъ Герца, разработаннымъ Ауербахомъ и Бринелемъ, выражающая степень сопро-

тивленія проникновенію въ массу изслѣдуемаго тѣла другого тѣла, того же состава, или болѣе твердаго. Было много попытокъ еще иначе опредѣлять и выражать цифрами степени твердости, но получались результаты еще менѣе согласные между собою.

Своимъ способомъ мнѣ удалось закалить обыкновенную инструментную сталь такъ, что «обѣ твердости» продажной стали измѣнились въ обратныя стороны: при очень тщательно подобранной температурѣ закалики одинъ образецъ закалился еще не вполне, однако уже свободно рѣзалъ полосу продажной стали, отъ которой былъ отрѣзанъ; но велосипедный шарикъ подъ давленіемъ 50 атмосферъ на поршень прессы Физ. Инст. вдавился въ закаленную часть, произведя шаровой отрѣзокъ въ 2,967 мм., тогда какъ въ незакаленной полосѣ онъ произвелъ при томъ же давленіи ямку въ 2,639 мм. Другой образецъ той же стали «Thimoty Scott, Sheffield», рѣзалъ стекло, но далъ ямку въ 2,100 мм. Закаленные же при температурахъ на  $5^{\circ}$  и  $10^{\circ}$  С. выше, дали только отпечатки въ 1,788 мм. и 1,800 мм., но едва-ли ясно царапали первый образецъ.

*Изъ этихъ опытовъ надо заключить, что обѣ твердости: склерометрическая и абсолютная, выражаютъ разныя качества одного и того же матерьяла. Въ практикѣ и разговорномъ языкѣ болѣе твердымъ признають то тѣло, которое труднѣе рѣжется, шлифуется или уступаетъ ударамъ молотка. Это качество соответствуетъ большому сопротивленію сдвигу, такъ какъ опытами Смита установлено, что стружки металла образуются именно сдвигомъ частицъ. Это ясно видно при разсмотрѣніи строенія толстой стружки мягкой стали. Можетъ быть, коэффициентъ сопротивленія сдвигу разныхъ тѣлъ окажется удобной мѣрой ихъ твердости; эта мысль была уже высказана, но въ технической литературѣ не накопилось достаточныхъ численныхъ данныхъ для ея провѣрки, такъ какъ коэффициентъ сдвига опредѣлялся рѣдко.*

Но можно предложить еще одну мѣру степени твердости, какъ-то еще не подвергнутую опытной провѣркѣ: *это работа, необходимая для превращенія единицы массы вещества въ порошокъ.* Конечно, необходимо, чтобы величина частицъ порошка была тождественна для всѣхъ сравниваемыхъ тѣлъ, и это обстоятельство какъ бы лишаетъ способъ точности. Однако, можетъ быть, на дѣлѣ затрудненіе окажется не такъ велико, и одинъ и тотъ же карборундовый кружокъ при равныхъ условіяхъ, можетъ быть, дастъ правильные результаты. По крайней мѣрѣ я собственнымъ опы-

томъ знаю, что при точкѣ инструментовъ по одному ощущенію въ рукѣ безошибочно можно сказать, который тверже закаленъ.

Для такого опыта у меня есть готовый приборъ, сконструированный для совершенно иной цѣли и поэтому не способный еще дать точныхъ результатовъ. Это часовой механизмъ, приводимый въ движеніе гирей и предназначенный для уясненія начинающимъ теоремы Коріолиса. Механизмъ приводитъ во вращеніе кружокъ, оклеенный наждакомъ, стирающій кусочекъ металла, на который давить нагруженный рычагъ. Подогнавъ движущій грузъ и нагрузку рычага такъ, чтобы указатель скорости показывалъ выбранное дѣленіе своей шкалы, устранивъ рычагъ и, замѣнивъ его нажимомъ Прони, регулируемъ его нагрузку такъ, чтобы получалась та же скорость вращенія при томъ же грузѣ. Въ такомъ случаѣ работа, показанная этимъ динамометромъ, будетъ равна работѣ тренія на наждачномъ кружкѣ. Свѣсивъ же трущійся кусочекъ, можно опердѣлить, сколько стерлось при опредѣленной затраченной работѣ. Къ сожалѣнію при существующихъ размѣрахъ можно удобно стереть лишь миллиграммы вещества, такъ что и опыта пробовать не стоитъ. При настоящихъ же опытахъ придется взвѣшивать и самый стирающій кружокъ, такъ какъ и онъ изнашивается. У меня на половину готовъ и другой динамометръ, основанный на принципѣ динамометра Креца: на растяженіи ремня и предназначенный для учебныхъ цѣлей; онъ вѣроятно дастъ возможность измѣрять мощность около 0,05 лошадиной силы съ точностью до 0,1%, потому что ремень замѣненъ правильно растягивающейся спиральною пружиною, и будетъ удобенъ для предполагаемаго опыта.

Образцы стали «Scott» и «Мортира» Беллера, давшіе при закаткѣ возрастаніе склерометрической твердости и уменьшеніе абсолютной, были показаны въ засѣданіи. Послѣ засѣданія, на которомъ былъ сдѣланъ этотъ докладъ, автору сообщили, что одна изъ международныхъ комиссій по изслѣдованію строительныхъ матерьяловъ уже изучала способъ сравненія твердости по работѣ, нужной для обращенія матерьяла въ порошокъ посредствомъ стиранія о полированный агатовый кружокъ. Такой приборъ находится уже въ лабораторіи Института Путей Сообщенія. Результаты изслѣдованія комиссіей еще не опубликованы.

---



## Sur l'expression numerique de la dureté des corps solides.

Par W. Lermantov.

En expérimentant sur un nouveau mode de tremper l'acier, que l'auteur a trouvé en 1896 en cherchant une expérience de controle pour la théorie moderne de la trempe, il a obtenu un échantillon partiellement trempé, ayant franchement le même acier non trempé, mais possédant une dureté absolue notablement moindre. Cette dureté a été mesurée par la méthode de Brinel, en enfonçant simultanément une sphère d'acier trempée à l'aide d'une presse hydraulique dans la surface des deux échantillons à comparer. Une sphère d'à peu près un centimètre de diamètre a produit un segment de 2,967 m.m. de diamètre dans l'acier trempé et de 2,639 m.m. dans la même barre non trempée.

Cette expérience démontre clairement que la dureté sclerométrique des mineralogues et la «dureté absolue» de Hertz-Auerbach mesurent des propriétés bien différentes de la matière.

Pour obtenir une trempe pareille (correspondante à la «structure sorbitique» de l'acier), il faut opérer à une température très peu inférieure à la température critique. Si l'on chauffe de 5 à 10° C de plus, la dureté absolue monte subitement sans augmentation notable de la dureté sclerométrique. En réglant la température très précisément on peut obtenir un tranchant rayant le verre qui s'étire notablement sous l'action du marteau avant l'apparition des craquelures.

Resumé par l'auteur.

---

## Къ теоріи флюксметра Грассо.

В. Ф. Миткевича.

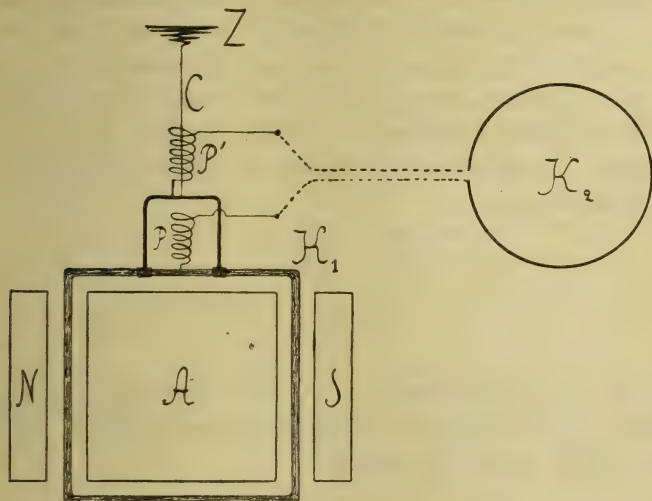
(Сообщено въ засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 14 марта 1906 г.).

1. Флюксметръ Грассо представляет собою приборъ, благодаря которому несбычайно просто разрѣшается вопросъ объ измѣреніи величины магнитнаго потока или силы магнитнаго поля, что было до настоящаго времени дѣломъ довольно сложнымъ. Теперь измѣреніе этихъ физическихъ величинъ значительно проще, напримѣръ, измѣренія электрическаго сопротивленія. Такимъ образомъ надолго думать, что въ недалекомъ будущемъ приборъ Грассо получитъ весьма болѣе распространеніе въ лабораторной практикѣ.

Флюксметръ есть въ сущности не что иное, какъ гальванометръ типа Деппе-Дарсговваля, въ которомъ пара крученія въ подвѣснѣ приспособленіи столь мала, что практически моментъ ея можно считать равнымъ нулю. Приборъ этотъ въ томъ видѣ, какой ему придала «Compagnie pour la fabrication des compteurs» (Paris. 16 et 18 Boulevard de Vaugirard), устроенъ слѣдующимъ образомъ. Подвѣжная катушка  $K_1$  (фиг. 1) подвѣшена на коконовой нити  $C$ , верхній конецъ которой поддерживается спиральной пружиной  $Z$ , предназначенной для смягченія толчковъ и для сохраненія нити въ цѣлости. Токъ подводится къ катушкѣ при посредствѣ двухъ цинкродическихъ спиралей  $P$  и  $P^1$  изъ чрезвычайно тонкой серебряной ленты. Вертикальныя вѣтви катушки могутъ перемѣщаться между полюсами магнита  $NS$  и сердечникомъ  $A$ . Сила поля въ междуполѣсномъ пространствѣ равна приблизительно 1000 гауссовъ. Къ катушкѣ прикрѣплена стрѣлка, перемѣщающаяся вдоль шкалы съ дѣленіями, которыя все равны въ случаѣ радіальнаго поля постоянной силы, что въ приборѣ и осуществлено. Посреди шкалы стоитъ нуль, отъ котораго дѣленія идутъ по обѣ

гороны. Наконецъ, стрѣлка приводится на нуль, и вся система арретируется при посредствѣ спеціального приспособленія.

Во время измѣреній магнитныхъ потоковъ или силы поля къ жимамъ прибора присоединяется плоская катушка  $K_2$  (фиг. 1), специально подбираемая для каждого частнаго случая. Предположимъ, что въ моментъ, когда арретиръ отпущенъ, и стрѣлка стоитъ на нулѣ, магнитный потокъ, пронизывающій катушку  $K_2$ , равенъ нулю. Если теперь внести катушку  $K_2$  въ магнитное поле или сдвинуть въ нее магнитъ, однимъ словомъ, если какимъ либо образомъ создать потокъ, который пронизывалъ бы катушку  $K_2$ ,



Фиг. 1.

стрѣлка флюксметра сойдетъ съ нуля и перемѣстится на число деленій, какъ разъ пропорціональное этому потоку. И въ этомъ новомъ положеніи стрѣлка остается все время, пока потокъ, пронизывающій  $K_2$ , сохраняетъ свою величину, ибо практически паравренія равна нулю. Подобно тому, какъ въ пружинныхъ вѣсахъ положеніе указателя на шкалѣ позволяетъ оцѣнивать величину массы, подвѣшенной къ крюку вѣсовъ,—и въ флюксметрѣ положеніе стрѣлки на шкалѣ позволяетъ оцѣнивать величину магнитнаго потока, пронизывающаго соединенную съ приборомъ катушку.

Флюксметръ Грассо можетъ быть полезенъ рѣшительно во всѣхъ случаяхъ въ области магнитныхъ измѣреній. Между прочимъ, при помощи этого прибора весьма просто можно изслѣдовать потокъ, пронизывающій различныя сѣченія постоянного магнита или электро-



магнита. Примѣненіе флюксметра можетъ сдѣлать еще болѣе изящнымъ способъ Юинга для полученія кривыхъ гистерезиса. Вообще приборъ этотъ можетъ оказать большую услугу при изученіи магнитныхъ свойствъ веществъ, ибо онъ можетъ улавливать очень медленныя измѣненія магнитнаго потока. Измѣненіе силы поля земного или въ междужелѣзномъ пространствѣ динамо можно производить при помощи катушки, площадь витковъ которой извѣстна.

2. Авторъ прибора, Грассо, даетъ слѣдующую теорію его дѣйствія <sup>1)</sup>. Въ подвѣсномъ приспособленіи флюксметра моментъ пары крученія ничтожно малъ, практически равенъ нулю (см. выше). Если соединить приборъ съ источникомъ слабой электродвижущей силы, то подвижная катушка будетъ перемѣщаться, не совершая никакой работы. При этомъ скорость перемѣщенія будетъ такова, что возникающая въ катушкѣ обратная электродвижущая сила будетъ почти равна приложенной извнѣ. Такимъ образомъ, обозначая черезъ  $\alpha$  перемѣщеніе и черезъ  $E$ —внѣшнюю электродвижущую силу, имѣемъ:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k E,$$

откуда:

$$\alpha = k \int E dt.$$

Когда катушка перемѣщается въ полѣ прибора, потокъ, пронизывающій ее, измѣняется. Обозначивъ возникающій вновь въ катушкѣ потокъ черезъ  $\Phi$ , имѣемъ:

$$\alpha = k \Phi.$$

Итакъ магнитный потокъ, вошедшій въ катушку благодаря ея движенію, равенъ и противоположенъ  $\int E dt$  у зажимовъ прибора.

Предположимъ теперь, что къ зажимамъ прибора присоединена катушка изъ опредѣленнаго числа витковъ и что потокъ, пронизывающій эту катушку, измѣняется. Возникающая при этомъ электродвижущая сила индукціи  $E = \frac{d\Phi}{dt}$  и будетъ какъ разъ играть роль внѣшней электродвижущей силы, приложенной къ зажимамъ прибора. Когда измѣненіе потока закончится, то мы будемъ имѣть у зажимовъ:

$$\int E dt = \Phi.$$

---

<sup>1)</sup> Grasset. Bull. des séances de la Société Française de Physique. p. 27. 1904.

Мы такимъ образомъ видимъ, что измѣненія потока, пронизывающаго внѣшнюю катушку, сопровождаются соотвѣтствующимъ определеннымъ перемѣщеніемъ стрѣлки.

Изложенная теорія флюксметра точна постольку, поскольку вѣрно предположеніе, что обратная электродвижущая сила, развивающаяся въ катушкѣ крѣбора, численно равна внѣшней электродвижущей силѣ  $E$ , приложенной къ зажимамъ. Это бываетъ дѣйствительно такъ въ случаѣ постоянной  $E$  и при установившемся движеніи катушки прибора. Въ началѣ и въ концѣ движенія это уже невѣрно. Точно также это невѣрно въ общемъ случаѣ, когда  $E$  есть какая угодно функція времени. Такъ, напримѣръ, если измѣненіе потока въ катушкѣ  $K_2$  (фиг. 1) закончится въ промежутокъ времени ничтожно малый, то въ силу инерціи подвижной катушки  $K_1$  обратная электродвижущая сила будетъ равна нулю во все время, пока  $E$  не равна нулю, а затѣмъ обратная э.-д. сила одолжитъ нѣкоторое конечное значеніе (при движеніи катушки  $K_1$ ) и при этомъ  $E$  будетъ сохранять величину, равную нулю. Выводъ Грассо совершенно не примѣнимъ къ данному случаю и вообще, когда  $E$ , другими словами потокъ, пронизывающій внѣшнюю катушку  $K_2$ , какъ угодно измѣняется съ теченіемъ времени. А между тѣмъ флюксметръ даетъ вѣрные показанія совершенно независимо отъ того, какъ именно измѣняется потокъ сквозь внѣшнюю катушку. Такимъ образомъ приходится признать, что выводъ Грассо не можетъ дать намъ полнаго объясненія свойствъ флюксметра <sup>1)</sup>.

3. Мнѣ кажется, что можно дать совершенно общую и весьма простую теорію флюксметра, не обращая никакого вниманія на возникающіе въ цѣпи прибора электродвижущія силы. Для этого необходимо только рассмотреть импульсы, получаемые подвижною частью прибора за все время ея перемѣщенія. Результатъ, къ которому мы въ этомъ случаѣ придемъ, показываетъ, что дѣйствіе флюксметра подчинено одному общему принципу. Флюксметръ представляетъ собою лишь одну изъ его иллюстрацій. Въ виду этого я скажу сначала нѣсколько словъ объ этомъ принципѣ, который, говоря по существу, всѣмъ хорошо извѣстенъ.

Я имѣю въ виду принципъ инерціи въ системѣ токовъ. Въ динамической теоріи электромагнетизма, данной Максвеллемъ, силы

<sup>1)</sup> Это, впрочемъ,—мое личное мнѣніе, не всѣми разделяемое. Такъ, напри-  
мѣръ, Б. П. Вейнбергъ высказалъ во время доклада мысль, что выводъ Грассо  
можетъ быть дополненъ и обобщенъ для всѣхъ случаевъ.

токовъ разсматриваются, какъ первыя производныя отъ координатъ (количествъ электричества), т. е, играютъ роль скоростей. Инерція системы проводниковъ съ токами характеризуется величинами, представляющими собою частныя производныя отъ электрокинетической энергіи системы по соответствующимъ силамъ токовъ и обладающими свойствами количества движенія. Максвелль такъ и называетъ эти величины *electrokinetic momenta*—количествами движенія въ электрокинетическомъ процессѣ. Мы будемъ обозначать ихъ буквами  $\Phi$ , ибо онѣ выражаютъ собою не что иное, какъ именно магнитные потоки, пронизывающіе соответствующіе контуры проводниковъ. Итакъ, по теоріи Максвелля, магнитный потокъ  $\Phi$ , пронизывающій нѣкоторый контуръ въ системѣ токовъ, имѣетъ свойства количества движенія. И это справедливо независимо отъ того, какова сила тока въ разсматриваемомъ контурѣ, т. е. справедливо и для случая, когда сила тока въ этомъ контурѣ равна нулю.

При движеніи матеріальныхъ массъ, количество движенія  $P$  стремится сохранить свою величину. При всякомъ измѣненіи  $P$  возникаютъ даламберовскія силы инерціи, стремящіяся противо-дѣйствовать производимому измѣненію.

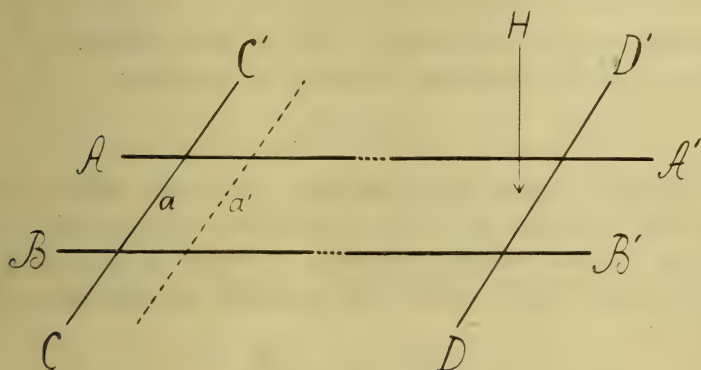
$\Phi$ , магнитный потокъ сквозь данный контуръ, тоже стремится сохранить свою величину. Какъ вѣмъ хорошо извѣстно, при всякомъ измѣненіи  $\Phi$  возникаетъ электродвижущая сила индукціи, которая стремится противо-дѣйствовать измѣненію  $\Phi$ . Сверхъ того, и, конечно, не случайно, всегда при измѣненіи  $\Phi$  появляются чисто механическія силы, стремящіяся такъ измѣнить положеніе или форму даннаго контура, чтобы  $\Phi$  осталось постояннымъ по величинѣ.

Практически обыкновенно  $\Phi$ , хотя и стремится сохранить, но не сохраняетъ своей величины. Есть однако случаи, когда вполне осуществляется постоянство величины  $\Phi$ , т. е. когда не смотря ни на какія попытки измѣнить потокъ, пронизывающій данный контуръ, величина его въ концѣ концовъ всегда возстановливается, и въ результатѣ онъ остается неизмѣннымъ.

Подобный случай въ простѣйшемъ видѣ представленъ на фиг. 2.  $AA'$  и  $BB'$  суть два рельса проводника параллельныхъ другъ другу. На нихъ лежатъ перпендикулярно къ нимъ два прямолинейныхъ проводника  $CC'$  и  $DD'$ , которые могутъ скользить вдоль рельсовъ безъ разрыва образуемой четырьмя проводниками замкнутой цѣпи.



Допустимъ, что сквозь эту цѣпь проходитъ нѣкоторый магнитный потокъ  $\Phi$ , относительно котораго мы введемъ нѣкоторое условіе. Именно положимъ, что магнитное поле въ области проводника  $DD'$  однородно, а также—и это мы принимаемъ только ради простоты разсужденій—что направленіе поля въ этомъ мѣстѣ составляетъ прямой уголъ съ направленіями рельсовъ и скользяна  $DD'$ . Допустимъ, наконецъ, что  $DD'$  можетъ скользить вдоль рельсовъ безъ всякаго тренія. Перемѣстимъ теперь  $CC'$  изъ положенія  $a$  въ положеніе  $a'$ . При этомъ, вообще говоря,  $CC'$  пересѣчетъ часть магнитнаго потока  $\Phi$ . Во все время перемѣщенія  $CC'$  въ нашемъ контурѣ будетъ существовать электродвижущая сила индукціи, которая вызоветъ въ контурѣ токъ. Благодаря этому току проводникъ  $DD'$ ,



Фиг. 2

находящійся въ магнитномъ полѣ  $H$ , придетъ въ движеніе. Въ концѣ концовъ  $DD'$ , перемѣстившись въ нѣкоторое новое положеніе, остановится, когда весь запасъ его кинетической энергіи истощится. Итакъ проводникъ  $DD'$ , подъ вліяніемъ нѣкоторыхъ механическихъ силъ, выходитъ изъ состоянія покоя, движется и, наконецъ, снова приходитъ въ состояніе покоя. Слѣдовательно измѣненіе количества движенія проводника  $DD'$  за все время перемѣщенія равно нулю. А слѣдовательно равна нулю и сумма всѣхъ импульсовъ, которымъ былъ подверженъ проводникъ  $DD'$  за все время разсматриваемаго процесса. Обозначая механическую силу, приложенную къ  $DD'$ , черезъ  $F$ , можемъ написать:

$$\int F \, dt = 0.$$

при условіи, что интегрированіе распространено на все время

перемѣщенія. Но проводникъ DD' скользитъ вдоль рельсовъ безъ всякаго тренія. Единственная механическая сила, которой подверженъ этотъ проводникъ, есть сила взаимодѣйствія тока и магнитнаго поля. Обозначивъ отрѣзокъ DD' между рельсами черезъ  $l$ , имѣемъ:

$$F = H l i,$$

а потому:

$$\int H l i dt = 0.$$

Отсюда имѣемъ:

$$\int H l i dt = H l \int i dt = H l Q = 0,$$

гдѣ черезъ  $Q$  мы обозначаемъ  $\int i dt$ , т. е. полное количество электричества, протекающее черезъ цѣпь за время перемѣщенія DD'. Такъ какъ  $H$  и  $l$  величины конечныя, то очевидно:

$$Q = 0^1).$$

Обозначивъ черезъ  $\Delta \Phi$  измѣненіе магнитнаго потока, пронизывающаго контуръ, черезъ  $R_1$  наименьшее сопротивленіе контура во время разсматриваемаго процесса и черезъ  $R_2$  наибольшее его сопротивленіе, будемъ имѣть на основаніи фарадѣевского закона индукціи:

$$\frac{\Delta \Phi}{R_1} > Q > \frac{\Delta \Phi}{R_2}.$$

Такъ какъ  $Q=0$ , то очевидно, что и

$$\Delta \Phi = 0.$$

Если бы мы пытались измѣнить  $\Phi$  не сдвиженіемъ CC', а какимъ либо инымъ способомъ, напримѣръ, если бы мы, закрѣпивъ предварительно CC' неподвижно, внесли внутрь контура стальной магнитъ или, вообще, измѣняли  $\Phi$  извнѣ, то и тогда всѣ наши разсужденія остаются справедливыми, и тогда:

$$\Delta \Phi = 0,$$

---

<sup>1)</sup> Изъ того, что  $Q=0$ , конечно, не слѣдуетъ, что въ цѣпи не выделяется Джоулева тепла. Изъ того, что  $\int i dt = 0$ , не слѣдуетъ, чтобы  $\int i^2 r dt = 0$ . Джоулево тепло въ разсматриваемомъ контурѣ выделяется за счетъ энергіи того дѣятеля, который перемѣщаетъ проводникъ C C'.

т. е. въ разсматриваемомъ случаѣ потокъ сквозь контуръ дѣйствительно сохраняетъ свою величину. Слѣдовательно, всякое измѣненіе  $\Phi$  въ одной части контура всегда автоматически компенсируется равнымъ, но обратнымъ, измѣненіемъ  $\Phi$  въ другой части контура. Зная второе, мы всегда можемъ судить и о первомъ.

Вышеприведенныя разсужденія остаются совершенно справедливыми, съ какою бы скоростью мы не перемѣщали  $CC'$  или, вообще, каковъ бы ни былъ законъ измѣненія  $\Phi$  въ одной части контура. Кромѣ того результатъ совершенно не зависитъ отъ массы проводника  $DD'$ . Отъ этой массы зависитъ только время, въ теченіе котораго закончится перемѣщеніе  $DD'$ .

4. Обратимся теперь къ флюксометру. Во время измѣренія при помощи этого прибора подвижная часть его, бывшая сначала въ покоѣ, приходитъ въ движеніе и затѣмъ опять останавливается. Слѣдовательно моментъ количества движенія подвижной части за все время перемѣщенія не получаетъ никакого приращенія. Другими словами сумма импульсовъ всѣхъ паръ силъ, дѣйствующихъ на подвижную часть во время перемѣщенія, равна нулю. Но въ подвижномъ приспособленіи нѣтъ ни крученія, ни треній, а потому на подвижную часть дѣйствуютъ только силы электромагнитнаго происхожденія. Слѣдовательно, обозначая черезъ  $l$ ,  $d$  и  $n_1$  длину, ширину и число витковъ подвижной катушки  $K_1$  (фиг. 1), имѣемъ:

$$\int H l d n_1 i d t = 0.$$

Далѣе имѣемъ:

$$\int H l d n_1 i d t = H l d n_1 \int i d t = k Q = 0.$$

Обозначая черезъ  $\Phi$  весь потокъ, пронизывающій контуръ катушекъ  $K_1$  и  $K_2$ , и черезъ  $R$  сопротивленіе всей цѣпи, имѣемъ:

$$Q = \frac{\Delta \Phi}{R} = 0$$

Откуда; такъ какъ  $R$  конечно:

$$\Delta \Phi = 0$$

Если  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  представляютъ собою величины потоковъ сквозь площади обѣихъ катушекъ, а  $n_1$  и  $n_2$ —числа витковъ въ этихъ катушкахъ, то:

$$\Phi = \Phi_1 n_1 + \Phi_2 n_2.$$



На основаніи этого:

$$\begin{aligned}\Delta \Phi &= \Delta \Phi_1 n_1 + \Delta \Phi_2 n_2 = 0 \\ n_1 \Delta \Phi_1 &= -n_2 \Delta \Phi_2.\end{aligned}$$

Откуда:

$$\Delta \Phi_2 = -\frac{n_1}{n_2} \Delta \Phi_1.$$

Такимъ образомъ, всякое измѣненіе магнитнаго потока сквозь площадь катушки  $K_2$  находящейся внѣ прибора, сопровождается пропорціональнымъ ему обратнымъ измѣненіемъ потока сквозь площадь катушки  $K_2$ , находящейся внутри прибора. А такъ какъ на шкалѣ прибора нанесены дѣленія, какъ разъ пропорціональныя величинѣ магнитнаго потока, проходящаго черезъ площадь подвижной катушки, то ясно, что мы можемъ прямо по шкалѣ прибора отсчитывать величину потока сквозь пробную катушку, соединенную съ приборомъ, если, конечно, сначала этотъ потокъ былъ равенъ нулю.

Предлагаемая теорія флюксметра обща въ томъ смыслѣ, что она справедлива при какомъ угодно законѣ измѣненія потока внутри пробной катушки. Этотъ потокъ можетъ возникать хоть мгновенно. Кромѣ того изъ этого же вывода ясно, что величина момента инерціи подвижной части прибора теоретически не имѣетъ никакого вліянія на результатъ. (Практически, конечно, невыгодно чрезмѣрно увеличивать моментъ инерціи подвижной части, ибо при этомъ удлинняется время наблюденія и могутъ возрасти ошибки, происходящія отъ сотрясеній прибора извнѣ).

Какъ видно изъ всего вышеизложеннаго, флюксметръ Грассо представляетъ интересъ не только, какъ весьма полезный измѣрительный приборъ, но еще и какъ въ высшей степени изящная иллюстрація закона сохраненія магнитнаго потока.

## Contribution à la théorie du fluxmètre Grassot.

Par W. Mitkewiĉ.

La théorie que Mr. Grassot a donné pour expliquer le mode d'action de son fluxmètre paraît être sujette à divers restrictions. L'auteur démontre qu'il n'en est rien, que le fluxmètre donne des indications précises indépendamment du mode de la variation de la force électromotrice d'induction agissant sur la bobine exploratrice de l'instrument, dont le cadre mobile dans le champ d'un aimant permanent, semblable à celui d'un galvanomètre d'Arsonval, peut tourner sans résistance et sans provoquer une force directrice de torsion. Pour préciser les idées, Mr. Mitkewiĉ considère deux conducteurs—rails parallèles, placés dans un champ magnétique uniforme, et intersectés par deux autres conducteurs de longueur  $l$ , perpendiculaires à leur direction et à celle des lignes de force du champ. On peut déplacer l'un de ces conducteurs de sorte qu'il reste parallèle à sa direction, et l'autre se déplacera sans résistance sous l'action du courant engendré et du champ. Si une force  $F$  déplace, le premier conducteur de sa position initiale de repos dans une autre la quantité de mouvement que cette force produit est en somme égale à zéro:

$$\int F \, dt = 0.$$

Si l'on désigne par  $i$  l'intensité du courant, par  $H$  celle du champ, et par  $Q$  la quantité d'électricité totale induite pendant le déplacement:

$$\int F \, dt = \int H l i \, dt = H l \int i \, dt = H l Q = 0.$$

Donc, la quantité de mouvement du conducteur mobile est nulle pour toute la durée de son déplacement, quel que soit la loi de la variation de l'intensité  $i$  du courant induit avec le temps, de sorte que les indications du fluxmètre restent authentiques pour tous les cas de son emploi.

Resumé par W. Lermantov.

## Полосатые спектры.

Л. И. Кордыша.

1. Полосатые спектры занимают среднее положеніе между непрерывными и линейчатыми спектрами. Распространяясь на большее или меньшее протяженіе, полосатые спектры по своему внѣшнему виду, особенно при небольшомъ свѣторазсѣяніи, производятъ впечатлѣніе непрерывнаго спектра; этимъ они указываютъ на близость, по своему происхожденію, къ непрерывному спектру. Съ другой стороны извѣстны факты перехода спектра одного и того же вещества изъ полосатаго въ линейчатый: это бываетъ при измѣненіи нѣкоторыхъ условій образованія спектра. Отсюда несомнѣнно существованіе какихъ то зависимостей и между обоими послѣдними видами спектровъ.

Примѣровъ перехода спектра изъ полосатаго въ линейчатый можно привести много. Такъ, напримѣръ, азотъ въ гейслеровой трубкѣ даетъ полосатый спектръ; но, если въ цѣпь вторичной обмотки Румкорфовой катушки ввести кромѣ гейслеровой трубки еще лейденскую банку, то получится линейчатый спектръ. Нѣкоторые вещества, напр., сѣра, даютъ возможность наблюдать всѣ три типа спектровъ, какъ они являются послѣдовательными ступенями преобразованія внѣшняго вида спектра. Сѣра, сжигаемая въ воздухѣ, въ обыкновенномъ пламени даетъ непрерывный спектръ; сжигаемая въ чистомъ кислородѣ, даетъ слабый полосатый спектръ. Если помѣстить сѣру внутри гейслеровой трубки и нагрѣвать послѣднюю, то при прохожденіи чрезъ трубку разряда (безъ лейденской банки) можно наблюдать очень интенсивный полосатый спектръ <sup>1)</sup>; при введеніи въ цѣпь лейденской банки получается чистый линейчатый спектръ. Если же, не вводя лейденской банки, постепенно увеличивать температуру нагрѣванія гейслеровой трубки, такъ,

<sup>1)</sup> Plücker and Hittorf. Phil. Trans. 155, p. 1—29. 1865.



чтобы плотность сѣрнаго пара увеличилась, то одновременно съ полосами замѣчается появленіе линій линейчатого спектра, который становится все болѣе и болѣе интенсивнымъ, тогда какъ полосатый спектръ постепенно исчезаетъ. При охлажденіи появляется опять тотъ послѣдній.

2. Займемся теперь вопросомъ, при какихъ условіяхъ можно получать полосатый спектры? Приведенные примѣры показываютъ, что химическіе элементы, находясь въ парообразномъ и газообразномъ состояніи, могутъ давать при извѣстныхъ условіяхъ полосатый спектръ. Но тѣ же элементы даютъ и частые линейчатые спектры. Поэтому прежде всего возникаетъ вопросъ, въ чемъ нужно искать причины и условія для возникновенія то одного, то другого типа спектровъ? Вышнія условія образованія спектровъ измѣняются всякій разъ съ измѣненіемъ вида спектра: измѣняются температурныя условія, упругость испускающаго лучи слоя газа или пара, толщина и плотность послѣдняго, условія электрическаго характера (болѣшій или меньшій токъ; періодъ электрическихъ колебаній). Поэтому, можетъ быть, нужно искать причину появленія то одного, то другого типа спектровъ въ томъ, что благодаря новымъ условіямъ образованія спектровъ измѣняются и условія столкновеній молекулъ или, вообще, испускающихъ волны частичекъ. По кинетической теоріи газовъ скорость  $V$  молекулъ даннаго газа связана съ абсолютной температурой  $T$  и плотностью газа  $\delta$  слѣдующей формулой:

$$V = \sqrt{3g \cdot R \cdot \frac{T}{\delta}} = \sqrt{A \cdot \frac{T}{\delta}} \dots \dots \dots (1)$$

гдѣсь  $g$  ускореніе силы тяжести;  $R$ —постоянная формула Клапейрона для одного клгр. воздуха. Изъ ур. (1) слѣдуетъ, что съ измѣненіемъ температуры и давленія измѣняется скорость частичекъ, а потому и живая сила удара.—Измѣненіе электрическихъ условій оказываетъ также соотвѣтственное вліяніе. Такъ увеличеніе плотности тока въ вольтовой дугѣ сопровождается сильнымъ нагрѣваніемъ испускающаго слоя газа или пара и увеличеніемъ его плотности; прохожденіе электрическаго разряда въ воздухѣ между электродами изъ испытуемаго вещества, или въ разрядныхъ трубкахъ, можетъ сопровождаться также нагрѣваніемъ и измѣненіемъ плотности или же какимъ-либо особымъ механическимъ воздѣйствіемъ, вродѣ разрыва молекулъ. Такъ что, если стать на точку зрѣнія чисто механической схемы образованія колебаній эфира, то измѣненіе электрическихъ условій сопровождается измѣненіемъ величинъ, входящихъ

въ правую часть ур-ія (1). Слѣдовательно, измѣняется скорость  $V$  и, вмѣстѣ съ этимъ, измѣняются условія столкновенія молекулъ. Съ точки зрѣнія электромагнитныхъ теорій измѣненіе электрическихъ условій можетъ оказывать нѣкоторое опредѣленное вліяніе на собственныя колебанія заряженныхъ частичекъ-іоновъ, вызывать принужденныя колебанія <sup>1)</sup> и т. п. Измѣненія давленія и плотности пара могутъ здѣсь также оказывать соотвѣтственныя вліянія.

Итакъ, если измѣняются условія образованія спектра, то можно сказать, что образуются новыя условія столкновенія молекулъ, или что образуются новыя условія электрическихъ колебаній. Если же условія образованія волнъ могутъ мѣняться, то можетъ мѣняться интенсивность возбужденныхъ основныхъ колебаній, а также и число и интенсивность возникающихъ обертоновъ. Отсюда слѣдуетъ, что соотвѣтственно разнымъ условіямъ могутъ появляться то полосатыя, то линейчатый спектры.

Подобную точку зрѣнія отстаивали многіе физики, а Вюльнеръ, исходя изъ подобныхъ воззрѣній, построилъ свою теорію непрерывнаго измѣненія спектровъ. Въ основаніе своей теоріи онъ ставитъ два положенія. Первое изъ нихъ выводится <sup>2)</sup> изъ закона Кирхгоффа и указываетъ на то обстоятельство, что распредѣленіе интенсивности въ спектрѣ можетъ измѣняться въ зависимости отъ измѣненія толщины и плотности испускающаго слоя. Въ самомъ дѣлѣ, если обозначимъ чрезъ  $E_\lambda$  количество однороднаго свѣта (свѣтовой энергіи) длины волны  $\lambda$ , испускаемаго слоемъ газа единицы поверхности и единицы толщины, чрезъ  $A_\lambda$ —поглощательную способность того же слоя для свѣта той же длины волны и чрезъ  $E$ —все количество этого свѣта, испускаемаго слоемъ газа толщины  $d$ , то

$$E = E_\lambda(1 - A_\lambda)^{d-1} + E_\lambda(1 - A_\lambda)^{d-2} + \dots + E_\lambda = \frac{[1 - (1 - A_\lambda)^d] \cdot E_\lambda}{A_\lambda} = [1 - (1 - A_\lambda)^d] \cdot e.$$

Здѣсь  $e = \frac{E_\lambda}{A_\lambda}$  есть соотвѣтственная лучеспускательная способность черного тѣла <sup>3)</sup>. Если составить такое же выраженіе для

<sup>1)</sup> Liweing and Dewar. Cambr. Proc. 4, p. 265. 1882.

<sup>2)</sup> Zöllner. Pogg. Ann. 142, p. 88. 1871.

<sup>3)</sup> Какъ извѣстно,  $e$  есть функція отъ температуры  $t$  и длины волны  $\lambda$ . Но ни при какихъ конечныхъ значеніяхъ  $t$  и  $\lambda$  величина  $1$  не обращается въ нуль.

сосѣдней длины волны  $\lambda_1$  и взять отношенія полученныхъ двухъ выраженій для  $E$  и  $E_1$ , то, принимая во вниманіе, что значенія суть по существу правильныя дроби, для большихъ значеній можно написать

$$\frac{E}{E_1} = \frac{e}{e_1} \dots \dots \dots (2)$$

то отношеніе истолковывается обыкновенно въ томъ смыслѣ, что относительныя интенсивности двухъ какихъ-либо мѣстъ спектра приближаются къ интенсивностямъ тѣхъ же длинъ волнъ въ непрерывномъ спектрѣ чернаго тѣла той же температуры, т. е. сосѣдственныя линіи должны становиться болѣе яркими, должны расширяться и сливаться въ одинъ, непрерывный спектръ, когда толщина  $d$  испускающаго слоя увеличивается.

Если повторить тѣ же разсужденія для слоя пара или газа единицы толщины и плотности  $\delta$ , относя прежнія обозначенія  $E_\lambda$  и  $e_\lambda$  къ единицѣ плотности испускающаго вещества, то опять отношеніе яркостей двухъ сосѣднихъ мѣстъ будетъ

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 - (1 - A_\lambda)^\delta}{1 - (1 - A_{\lambda_1})^\delta} \cdot \frac{e}{e_1} \dots \dots \dots (3)$$

при постоянной температурѣ плотность пропорціональна давленію, потому отношеніе (3) показываетъ, что увеличеніе плотности или пружости испускающаго слоя также должно способствовать переходу прерывистаго спектра въ непрерывный.

Подобными же разсужденіями Вюльнеръ желаетъ объяснить измѣненія интенсивностей различныхъ частей спектра, а также и другіе наблюдаемые факты, какъ то, напримѣръ, что наиболѣе яркими линіями въ спектрѣ какого нибудь вещества бываютъ въ зависимости отъ различныхъ условій то однѣ, то другія линіи; или то, при извѣстныхъ условіяхъ образованія спектра, иногда въ спектрѣ какого нибудь вещества появляются совершенно новыя линіи, которыхъ не видно въ спектрѣ того же вещества при другихъ условіяхъ; или что нѣкоторыя линіи иногда совершенно исчезаютъ. По этому поводу Вюльнеръ указываетъ, что для того, чтобы какая либо линія могла быть воспринята *нашимъ* глазомъ чрезъ посредство *нашихъ* инструментовъ, необходимо, чтобы эта линія обладала какой то предѣльной минимальной интенсивностью. Отсюда понятно, что при уменьшеніи толщины или плотности слоя испу-



скающаго пара или газа нѣкоторыя линіи могутъ исчезнуть или, вѣрнѣе, не быть видными.

При переходѣ изъ полосатаго спектра въ линейчатый или обратно замѣчается часто слѣдующее. Если въ какомъ либо мѣстѣ одного спектра, напримѣръ, полосатаго, лежитъ maximum интенсивности, то въ томъ же мѣстѣ линейчатаго спектра можетъ быть и minimum, т. е. темное мѣсто, при неизмѣняемыхъ условіяхъ толщины и плотности свѣтящагося слоя. Для объясненія этого съ точки зрѣнія своей теоріи Вюльнеръ указываетъ, что необходимо еще принимать во вниманіе вліяніе температуры. Съ этой цѣлью онъ допускаетъ ничѣмъ не оправдываемое предположеніе Цѣльнера, которое и составляетъ второе основное положеніе его теоріи. Предположеніе Цѣльнера заключается въ слѣдующемъ. Такъ какъ поглощательная способность  $A$  при постоянной температурѣ есть функція отъ  $\lambda$ , имѣющая свои maxima и minima (чѣмъ и объясняются прерывистые спектры поглощенія), то для одной и той же длины волны  $A$  есть непрерывная функція температуры, также имѣющая свои maxima и minima. Если, далѣе, имѣть въ виду, что  $E = A \cdot e$  и что, поэтому,  $E$  можетъ принимать любыя значенія соотвѣтственно измѣненію  $A$ , то отсюда, какъ полагаетъ Вюльнеръ, легко объяснить то обстоятельство, что въ какомъ либо мѣстѣ спектра при одной температурѣ можетъ быть maximum, а при другой—minimum интенсивности.

Въ подтвержденіе своей теоріи Вюльнеръ приводитъ слѣдующее наблюденіе. Азотъ, помѣщенный въ гейслерову трубкѣ и находящійся подъ давленіемъ 0.01 мм. даетъ рѣзкій спектръ полосъ; при давленіи 0.5 мм. и выше виденъ лишь чистый линейчатый спектръ; при непрерывномъ измѣненіи давленія между этими двумя предѣлами замѣчается постепенное ослабленіе полосатаго спектра неодинаковое въ разныхъ его частяхъ и постепенное появленіе тѣлѣнныхъ болѣе или менѣе яркихъ линій на блѣднѣющемъ фонѣ полосъ. Но именно это описаніе Вюльнера не соотвѣтствуетъ заключеніямъ, выводимымъ изъ его второго основнаго положенія. Если для даннаго значенія  $\lambda$  значенія  $A$  выражаются непрерывной функціей температуры, имѣющей свои maxima и minima, то и значенія лучеиспускательной способности  $E$  выражаются подобной же функціей температуры. Поэтому законъ измѣненія интенсивности свѣта въ какомъ нибудь мѣстѣ спектра долженъ былъ бы идти, напримѣръ усиливаясь до какого нибудь maximum, затѣмъ, ослабляясь до нѣ котораго minimum, затѣмъ снова усиливаясь и т. д.

3. Сущность теории непрерывнаго измѣненія спектра заключается въ томъ, что при измѣненіи условій образованія спектра, какъ то температуры, плотности, давленія не предполагается измѣненіе свойствъ свѣтящагося вещества, какъ напримѣръ измѣненіе роенія молекулъ вещества, или измѣненіе механизма лучеиспущанія. По этой теории вліянія температуры, плотности и толщины нускающаго слоя такъ группируются, что для всякихъ данныхъ довій этихъ факторовъ на послѣдовательныхъ мѣстахъ по длинѣ ектора будетъ появляться потокъ энергій, каждый разъ въполнѣ редѣленной интенсивности, то большей, то меньшей; совокупность азанныхъ условій будетъ вліять такимъ образомъ, что благодаря зличной яркости различныхъ частей спектра и благодаря способности отдѣльныхъ линій болѣе или менѣе расширяться спектръ ятаго вещества можетъ быть воспринять нами, то какъ непрерывнѣй, то какъ полосатый или линейчатый. Такъ, Вюльнеръ указываетъ, что толстые слои свѣтящагося вещества будутъ давать лосатые спектры, а тонкіе слои—линейчатые. Напримѣръ, гейслова трубка даетъ полосатый спектръ изъ тѣхъ мѣстъ трубки, въ разрядѣ происходитъ во всю ширину трубки; искровой же зрядъ въ воздухѣ или въ капиллярной части гейслеровой трубки, гда искра проскакиваетъ по очень тонкой линіи молекулъ, даетъ нейчатый спектръ. Но это предположеніе Вюльнера опроверетъ многочисленными наблюденіями, когда тончайшіе слои при отвѣтственно подобранномъ разрядѣ даютъ полосатые спектры, громадной толщины протуберанцы и облака даютъ линейчатые ектры.

Такимъ образомъ, теорія Вюльнера многихъ фактовъ не объясняетъ, съ другими стоитъ въ противорѣчіи. Притомъ, едва ли жно согласиться съ толкованіями Вюльнера ур-ій (2) и (3). Если ять двѣ спектральныя линіи  $\lambda$  и  $\lambda_1$ , которыя при нѣкоторыхъ еднихъ значеніяхъ толщины  $d$  и плотности  $\delta$  имѣютъ различныя тенсивности, то съ увеличеніемъ  $d$  или  $\delta$  отношенія яркостей ихъ линіи могутъ измѣниться, но едва ли изъ закона Кирхгоффа ѣдуетъ расширеніе отдѣльныхъ спектральныхъ линій или стремніе спектра стать непрерывнымъ, какъ этого хочетъ Вюльнеръ. я того, чтобы убѣдиться въ справедливости вышесказаннаго, помнимъ сначала нѣкоторыя свойства чернаго тѣла:

а) абсолютно черное тѣло обладаетъ максимальной испускательной особностью, по сравненію съ испускательными способностями угими тѣлѣ. Именно, интегральная испускательная способность

$E_\lambda$  для абсолютно черного тѣла <sup>1)</sup> возрастаетъ пропорціонально 4-ой степени абсолютной температуры (законъ Стефана), тогда какъ для нечерныхъ тѣлъ  $E$  возрастаетъ пропорціонально нѣкоторой степени  $a$  абсолютной температуры; это число  $> 4$  и вообще зависитъ отъ природы испускающаго тѣла. (Для платины  $a = 5,42$ )

б) Съ увеличеніемъ температуры черного тѣла увеличивается  $E_\lambda$  для всѣхъ длинъ волнъ, но скорѣе для болѣе короткихъ волнъ, такъ что мѣсто maximum'a энергіи въ кривой распредѣленія энергіи, въ спектрѣ смѣщается въ сторону короткихъ длинъ волнъ. Это смѣщеніе для черного тѣла происходитъ такъ, что  $\lambda_{\max} \cdot T = \text{Const}$ . Здѣсь  $\lambda_{\max}$  есть длина волны, соответствующая мѣсту въ спектрѣ съ максимальной энергіей. (Законъ Вина). Для нечерныхъ тѣлъ имѣетъ мѣсто то же самое соотношеніе  $\lambda_m \cdot T = \text{Const}$ .

Имѣя эти данныя, возвратимся теперь къ измѣненіямъ, которыя могутъ имѣть мѣсто въ спектрѣ съ измѣненіемъ  $d$  и  $\delta$ . На основаніи указанныхъ свойствъ черного тѣла относительно измѣненій, могущихъ имѣть мѣсто въ спектрѣ, можно сдѣлать лишь слѣдующія заключенія. Такъ какъ предѣльные значенія, къ которымъ могутъ стремиться яркости отдѣльныхъ линій съ увеличеніемъ толщины свѣтящагося слоя, суть значенія яркостей соответственныхъ  $\lambda$  въ спектрѣ черного тѣла той же температуры, то легко видѣть, что та линія въ спектрѣ взятаго вещества будетъ наиболѣе яркой, которая ближе всего лежитъ къ maximum'у энергіи въ спектрѣ черного тѣла. Поэтому, если взять въ спектрѣ какого либо вещества двѣ какія либо сосѣднія линіи  $\lambda$  и  $\lambda_1$  и имѣть передъ глазами кривую распредѣленія энергіи въ спектрѣ черного тѣла той же температуры, что и свѣтящееся тѣло, то на основаніи ур. (2) можно будетъ предвидѣть тѣ измѣненія, которыя наступятъ въ спектрѣ съ измѣненіемъ толщины  $d$  свѣтящагося слоя взятаго вещества. Пусть, напримѣръ, взятыя двѣ сосѣднія линіи  $\lambda$  и  $\lambda_1$  лежатъ по одну и ту же сторону отъ maximum'a энергіи въ спектрѣ черного тѣла, напримѣръ, на сторонѣ меньшихъ длинъ волнъ (фиг. 1). (На фиг. 1. вычерчена кривая распредѣленія энергіи въ спектрѣ черного тѣла.  $\lambda$   $\lambda_1$ —длины волнъ въ спектрѣ разсматриваемаго вещества:  $\lambda'$   $\lambda'_1$ —длины волнъ въ спектрѣ черного тѣла).

---

<sup>1)</sup> Интегральное лучеиспусканіе  $E_\lambda = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda$ ; здѣсь подъ  $E_\lambda$  подразумѣ-

вается количество энергіи, несомое потокомъ, заключающимъ въ себѣ волны длиною отъ  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ .

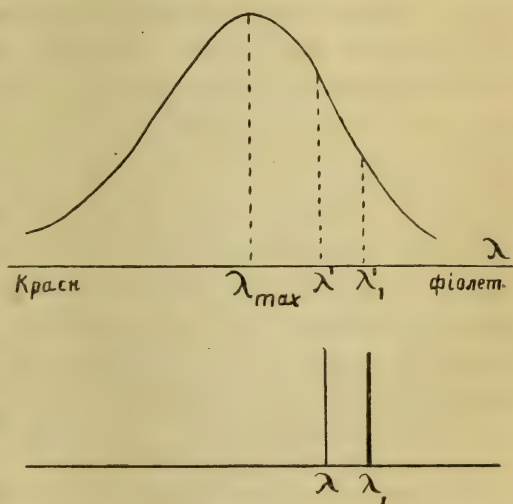


Если, при этомъ, линія  $\lambda_1$  съ меньшей длиной волны при средних значеніяхъ  $d$  ярче другой линіи  $\lambda$ , то съ увеличеніемъ  $d$  линія  $\lambda$  только становится ярче линіи  $\lambda_1$ , согласно ур. (2), ибо тогда отношеніе яркостей линій  $\lambda$  и  $\lambda_1$  должно равняться отношенію яркостей соответственныхъ линій  $\lambda'$  и  $\lambda'_1$  въ спектрѣ черного тѣла. Если вначалѣ линія  $\lambda_1$  была слабѣе линіи  $\lambda$ , то съ увеличеніемъ  $d$  линія  $\lambda_1$  не можетъ сдѣлаться ярче линіи  $\lambda$ . Если обѣ линіи лежатъ по другую сторону отъ максимум'а энергій, то имѣетъ мѣсто обратный порядокъ обмѣна яркостями.—Если обѣ линіи лежатъ по разныя стороны отъ максимум'а, то любая изъ нихъ можетъ обладать наибольшей яркостью, въ зависимости отъ ихъ близости къ  $\lambda'_{\text{max}}$ .

Какъ выше указано, съ увеличеніемъ температуры свѣтящагося вещества мѣсто максимум'а въ кривой распредѣленія энергій смѣщается. Легко аналогичнымъ образомъ представить себѣ, какія измѣненія могутъ происходить въ распредѣленіи интенсивностей въ спектрѣ при большихъ значеніяхъ толщины и плотности свѣтящагося слоя, когда температура слоя измѣняется.

4. Вышеизложенное не позволяетъ остановиться на Вюльнеровой теоріи непрерывнаго измѣненія спектровъ, не предполагающей существенной разницы между различными типами спектровъ. Уже

самый внѣшній видъ спектра полосъ настолько типиченъ и характеренъ, что нельзя не признавать глубокой разницы съ линейчатымъ спектромъ. Но существованіе кореннаго различія между обоими послѣдними типами спектровъ стало несомнѣннымъ въ послѣднее время благодаря слѣдующимъ двумъ наблюденіямъ. Извѣстно, какое влияние на линейчатые спектры оказываютъ измѣненія давленія, подъ которымъ находятся свѣтящіеся пары или газы. Именно, при



Фиг. 1.

увеличеніи давленія всѣ линіи линейчатого спектра измѣняютъ свою длину волны, смѣщаясь въ сторону краснаго, причемъ длина волны отдѣльныхъ линій измѣняется <sup>1)</sup> на  $\Delta\lambda = A \cdot \lambda \cdot (p_1 - p_0)$ . Здѣсь  $A$  постоянная, одинаковая для всѣхъ линій одной и той же серіи,  $p_1 - p_0$  измѣненіе давленія. Въ полосатомъ же спектрѣ линіи не испытываютъ такого вліянія давленія и остаются на своихъ мѣстахъ.

Другое наблюденіе относится къ измѣненіямъ спектровъ въ магнитномъ полѣ <sup>2)</sup>: тогда какъ линіи линейчатого спектра расщепляются на двѣ и болѣе части, линіи полосатаго спектра не испытываютъ никакого вліянія. Приведенныя наблюденія заставляютъ признать существованіе не только лишь чисто вѣшняго, но и коренного различія между обоими видами прерывистыхъ спектровъ. Изъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что частицы свѣтящагося вещества, высылающія полосатые спектры, характеризуются совершенно другими свойствами, чѣмъ тѣ, которыя обуславливаютъ линейчатые спектры. Мы въ самомъ началѣ поставили себѣ вопросъ: какія условія необходимы для образованія полосатаго спектра? Для того, чтобы имѣть возможность отвѣтить на него, нужно внимательно прослѣдить другія обстоятельства, сопровождающія переходъ спектра отъ одного типа къ другому, напримѣръ отъ полосатаго къ непрерывному и къ линейчатому. Вѣшнія условія, измѣняющіяся при подобныхъ переходахъ спектровъ суть: 1) факторы, вообще характеризующіе состояніе тѣла—температура  $T$ , упругость  $p$  и объемъ  $v$  или связанная съ послѣднимъ плотность  $\delta$  и 2) факторы электрической природы. Въ чемъ заключается вѣшнее вліяніе факторовъ электрической природы, сказать трудно—происходитъ ли тутъ только нагрѣваніе свѣтящагося вещества при увеличеніи тока и при проскакиваніи электрической искры, или же происходитъ процессъ іонизаціи, или что нибудь подобное.

Но точно такъ же трудно указать, въ какой степени вліяютъ отдѣльно факторы  $T$ ,  $p$ ,  $v$  на видъ спектра; или же, напримѣръ, какъ измѣняется упругость свѣтящагося пара или газа во время перехода отъ одного типа спектровъ къ другому. Спектроскопическая литература вовсе не имѣетъ еще подобныхъ количественныхъ указаній. Немногочисленные косвенныя указанія изъ этой области относятся къ результирующему вліянію всѣхъ указанныхъ факто-

<sup>1)</sup> Ames and Humphreys. Phil. Mag. 44, p. 119. 1897.

<sup>2)</sup> Cotton. Le phénomène de Zeeman, p. 100, Collect. Scientia (Carré). 1899.—Righi. C. R. 128, p. 45. 1899.

ровъ на видъ спектра. Но если, воспользовавшись этими указаніями, приводить, съ одной стороны, данныя относительно  $T$  и  $p$  и соотвѣтственныхъ измѣненій спектровъ, а съ другой стороны—слѣдить за значеніями плотностей свѣтящихся веществъ, то можно будетъ получить интересныя параллели, указывающія на существованіе зависимости между видомъ спектра и агрегатнымъ состояніемъ частицы свѣтящаго вещества. Возьмемъ, на примѣръ, спектръ сѣры. Какъ уже описано въ началѣ, сѣра, сжигаемая въ воздухѣ, даетъ непрерывный спектръ. Пары сѣры, нагрѣтые до температуры около  $500^{\circ}$ , даютъ еще непрерывный спектръ поглощенія. Если нагрѣвать пары до еще болѣе высокой температуры, то они даютъ уже полосатый спектръ поглощенія. Если сѣру заключить въ гейслеровскую трубку, подогрѣвать всю трубку и кромѣ того пропускать чрезъ сѣрный паръ электрическія искры, т. е. накаливать паръ до еще болѣе высокой температуры, то взамѣнъ постепенно исчезающаго полосатаго спектра появляется спектръ линейчатый. Сравнимъ теперь имѣющіяся данныя относительно измѣненія состоянія сѣрнаго пара съ температурой. При  $450^{\circ}\text{C}$  твердая сѣра обращается въ парообразное состояніе. При  $520^{\circ}\text{C}$  плотность паровъ сѣры  $= 96$  (по отношенію къ водороду). При повышеніи температуры выше  $700^{\circ}\text{C}$  плотность начинаетъ постепенно уменьшаться и, наконецъ, при  $1000^{\circ}$  равняется 32, оставаясь при дальнѣйшемъ повышеніи температуры постоянной. Такъ какъ атомн. вѣсъ сѣры равенъ 32, то при  $500^{\circ}$ , когда плотность 96, а частичный вѣсъ будетъ 192, частица сѣры будетъ состоять изъ шести атомовъ ( $S_6 = 32 \times 6 = 192$ ). При  $1000^{\circ}$  плотность пара 32, частичн. вѣсъ 64, и парообразныя частицы состоятъ изъ двухъ атомовъ ( $S_2 = 64 = 32 \times 2$ ). Поэтому, сложныя частицы-молекулы, состоящія изъ 6 атомовъ, постепенно разлагаются, диссоціируютъ, превращаясь въ болѣе простыя частицы, состоящія изъ 2 атомовъ. Диссоціація начинается при  $700^{\circ}$  и заканчивается при  $1000^{\circ}$ . Такимъ образомъ, коренное измѣненіе, сопровождающее переходъ отъ одного типа спектровъ къ другому, есть измѣненіе внутренняго состоянія испускающаго волны вещества, выражающееся въ измѣненіи структуры колеблющейся частицы. Спектру полосъ сѣры соотвѣтствуетъ болѣе сложное строеніе  $S_6$  колеблющейся молекулы, линейчатому спектру соотвѣтствуетъ наиболѣе простое строеніе  $S_2$  молекулы. Такъ какъ парообразныя частицы сѣры при высокихъ температурахъ состоятъ изъ двухъ, а при болѣе низкихъ температурахъ—изъ шести атомовъ, то кажется вѣроятнымъ предположеніе, что въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ



частицы сѣры могутъ быть еще болѣе сложнаго строенія. Экспериментальныя изслѣдованія Рауля и, затѣмъ, теоретическія обобщенія Вантѣ-Гоффа даютъ возможность опредѣлить молекулярный вѣсъ сѣры въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ. Какъ извѣстно, указанъ цѣлый рядъ формъ сѣры при обыкновенной температурѣ въ твердомъ, полужидкомъ и даже жидкомъ состояніяхъ. Какъ указано Раулемъ, всякое тѣло<sup>1)</sup>, растворенное въ какомъ либо растворителѣ, повышаетъ температуры кипѣнія растворителя и понижаетъ температуру его замерзанія пропорціонально своей концентраціи и обратно пропорціонально своему молекулярному вѣсу.

При примѣненіи этого приѣма къ опредѣленію молекулярнаго вѣса сѣры получили, что молекулярный вѣсъ для разныхъ формъ сѣры одинаковъ и равенъ (по всей вѣроятности)  $S_8$ . Такимъ образомъ при переходѣ отъ твердой или жидкой формы сѣры къ паровой при температурѣ не выше  $520^\circ$  строенія молекулъ сѣры оказываются различными; параллельно этому мы имѣемъ, что при температурахъ близкихъ къ  $520^\circ$  происходитъ переходъ отъ непрерывнаго спектра къ полосатому.

Для другого примѣра возьмемъ іодъ. Особый интересъ, представляемый іодомъ, заключается какъ въ томъ, что способность его къ диссоціаціи давно уже указана (Викт. Майеръ, 1880), такъ и въ томъ, что это одинъ изъ тѣхъ немногихъ примѣровъ спектровъ, распространяющихся и на видимую часть при одномъ лишь нагреваніи пара.

Свѣщеніе паровъ іода начинается при  $550^\circ$  и оно тѣмъ интенсивнѣе, чѣмъ плотнѣе паръ; спектръ—непрерывенъ (если плотность паровъ ниже 1,4 по отн. къ воздуху, то спектръ состоитъ изъ полосъ, но на столько слабыхъ, что ихъ едва можно замѣтить<sup>2)</sup>).

Непрерывный спектръ становится чрезвычайно интенсивнымъ при  $700^\circ$ , а около  $800^\circ$  начинаетъ слабѣть и одновременно появляется чрезвычайно слабый полосатый спектръ. Если теперь пропускать чрезъ паръ электрической разрядъ, то появляется интенсивный полосатый спектръ и вмѣстѣ съ послѣднимъ отдѣльныя линіи линейчатого спектра<sup>3)</sup>. Приведемъ теперь плотности паровъ іода. При  $600^\circ$  С она равняется 126,5 ( $H=1$ ), слѣд., вѣсъ частицы  $I_2=253$ . Выше  $600^\circ$  плотность іода постепенно уменьшается,

<sup>1)</sup> Исключая электролиты.

<sup>2)</sup> Konen. Wied. Ann. 65, p. 279. 1898.

<sup>3)</sup> Salet. C. R. 75, p. 76. 1872.

около  $1500^{\circ}$  оно почти вдвое меньше и затѣмъ при  $1700^{\circ}$  и выше остается постоянной, т. е. диссоціація закончена и образовались свободные атомы іода ( $I_2 = I + I$ ).

Приведенныя цифры еще разъ показываютъ, что параллельно измѣненію плотности пара и, вмѣстѣ съ этимъ, измѣненію структуры частицы испускающаго волны пара идетъ измѣненіе типа спектровъ, причемъ наиболѣе сложному строенію колеблющейся частицы соответствуетъ непрерывный спектръ, нѣсколько менѣе сложному строенію — полосатый и, наконецъ, когда колеблющаяся частица достигаетъ наибольшей простоты строения и распадается на простые атомы, получается линейчатый спектръ. При этомъ именно строеніе частицы испускающаго волны вещества опредѣляетъ видъ спектра, а не только агрегатное состояніе вещества, т. е. видъ спектра, непрерывный или прерывистый, не можетъ еще служить достаточнымъ показателемъ агрегатнаго состоянія вещества — твердое, жидкое или газообразное. Такъ, напр., газы могутъ давать непрерывные спектры (на нѣкоторомъ протяженіи спектра). Характерный примѣръ приводитъ Шустеръ <sup>1)</sup>. Кислородъ при низкомъ давленіи и низкой температурѣ можетъ давать непрерывный спектръ.

Всѣ, правда немногочисленныя, вещества, относительно которыхъ имѣются съ одной стороны указанія, при какихъ условіяхъ температуры, давленія и т. п. производились спектроскопическія наблюденія, и съ другой стороны данныя о ихъ диссоціруемости, говорятъ въ пользу принятой схемы параллельнаго измѣненія спектра и строения частицы. Таковы, напримѣръ, всѣ галоиды.

Указанія относительно измѣненія строения частицы могутъ быть получаемы не только на основаніи измѣреній измѣненія плотности, но также на основаніи измѣреній измѣненія теплоемкости, каковой способъ примѣняется, напримѣръ, къ газамъ H, O, N.

5. Наблюдаемые факты измѣненія плотностей паровъ или газовъ, а также ихъ теплоемкостей имѣютъ необходимымъ слѣдствіемъ предположеніе распада молекулы на части.

Въ самомъ дѣлѣ, рассмотримъ два состоянія какого нибудь газа или пара, при которыхъ плотности различны. Соответственные обимъ состояніямъ объемъ, упругость, температуру и плот-

<sup>1)</sup> Schuster. Phil. Trans. 170, p. 37. 1879.

ность обозначимъ чрезъ  $v_1, p_1, t_1, \delta_1$  и  $v_2, p_2, t_2, \delta_2$ . Опредѣляя плотность пара, напримѣръ, способомъ В. Майера, имѣемъ

$$\begin{aligned}\delta_1 &= A \frac{\pi}{p_1 v_1} \cdot (1 + \alpha t_1) \\ \delta_2 &= A \frac{\pi}{p_2 v_2} \cdot (1 + \alpha t_2) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (4)$$

Здѣсь  $A$  нѣкоторая численная постоянная,  $\pi$ —вѣсъ пара.

Если съ поднятіемъ температуры плотность уменьшается, то при  $t_1 < t_2$  должно быть  $\delta_1 > \delta_2$ , и изъ уравненій (4) слѣдуетъ

$$\frac{1 + \alpha t_1}{p_1 v_1} > \frac{1 + \alpha t_2}{p_2 v_2} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Обозначимъ чрезъ  $N_1$  число частицъ въ объемѣ  $v_1$ , и чрезъ  $N_2$ —въ объемѣ  $v_2$ . Разсмотримъ теперь новое состояніе того же пара, характеризуемое величинами  $V, P, T$ , и опредѣлимъ, какая часть всѣхъ частицъ  $N_1$  будетъ заключаться въ единицѣ объема пара въ этомъ новомъ состояніи, если къ этому состоянію перейти изъ перваго состоянія  $v_1, p_1, t_1$ . Точно также опредѣлимъ, какая часть всего числа частицъ  $N_2$  будетъ заключаться въ единицѣ объема при переходѣ отъ состоянія  $v_2, p_2, t_2$  къ  $V, P, T$ .

Какъ легко вычислить, въ единицѣ объема будутъ такіа числа частицъ:

$$\begin{aligned}n_1 &= N_1 \cdot \frac{P \cdot (1 + \alpha t_1)}{v_1 p_1 (1 + \alpha T)} \\ \text{и } n_2 &= N_2 \cdot \frac{P \cdot (1 + \alpha t_2)}{v_2 p_2 (1 + \alpha T)} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (6)$$

По смыслу закона Авогадро должно быть

$$n_1 = n_2.$$

Вставляя сюда значенія  $n_1$  и  $n_2$  изъ (6) и принимая во вниманіе неравенство (5), получимъ, что должно быть

$$N_1 < N_2,$$

т. е. съ поднятіемъ температуры число частицъ должно увеличиваться, а, слѣд., частицы должны распадаться.

Замѣченное измѣненіе величины теплѣмкости при постоянномъ объемѣ  $C_v$  ведетъ къ тому же слѣдствію, что молекулы должны распадаться. Оставляя въ сторонѣ теоретическій выводъ этого



положенія <sup>1)</sup> укажемъ на результаты опытныхъ изслѣдованій Натансона <sup>2)</sup>: опредѣляя величину  $k = \frac{C_p}{C_v}$  по способу Кундта, онъ нашелъ, что  $k$  уменьшается съ увеличеніемъ плотности.

Теплоемкость  $C_v$  постоянныхъ газовъ Н, О, N при 2000° равна 6,1 (вмѣсто постоянной 4,8 при низкихъ температурахъ); при 3000° она равна 9. Для галоидовъ при  $t^\circ$  около 1000°  $C_v$  равна 6,6 (вмѣсто 4,8). Съ другой стороны, уже изъ наблюденій В. Майера (1880), извѣстно, что плотность пара галоидовъ съ поднятіемъ температуры падаетъ. Слѣдов., причину увеличенія  $C_v$  можно видѣть именно въ томъ, что излишнее тепло должно потребляться на работу диссоціаціи.

6. Паръ или газъ при данныхъ условіяхъ температуры и давленія состоитъ изъ различно построенныхъ частицъ—нѣкоторыя частицы суть еще не разложенныя молекулы или, вѣрнѣе говоря, молекулы съ наиболѣе сложнымъ строеніемъ; остальные частицы суть молекулы, подвергшіяся уже въ большей или меньшей степени разложенію. Такъ, въ приведенныхъ выше примѣрахъ въ парахъ сѣры могутъ встрѣчаться молекулы  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  и  $S_2$ , а въ парахъ іода— $I_2$  и  $I$ .

Если взятый газъ или паръ находится въ равновѣсіи, т. е. если не происходитъ измѣненія числа молекулъ какого-нибудь рода то, какъ извѣстно, имѣетъ мѣсто уравненіе Гиббса <sup>3)</sup>

$$C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \cdot C_3^{v_3} \cdot \dots = a \cdot b^{\frac{1}{T}} \cdot \left(\frac{T}{p}\right)^v \cdot \dots \quad (7)$$

Здѣсь  $C_i$  есть отношеніе числа молекулъ  $n_i$  даннаго рода  $i$  къ числу всѣхъ молекулъ  $\Sigma n_i$  всѣхъ родовъ въ данной массѣ газа или пара;  $v_i$ —обозначаетъ число молекулъ рода  $i$ , образующихся или уничтожающихся при предположенномъ процессѣ [напримѣръ, при процессѣ диссоціаціи іода одна ( $v_1=1$ ) молекула  $I_2$  распадается и даетъ двѣ молекулы, слѣд.,  $v_2=2$ ]; далѣе  $v$  равняется  $\Sigma v_i$ ; причемъ значекъ  $i$  относится ко всѣмъ родамъ молекулъ, находящимся въ газѣ или парѣ, а знакъ у  $v_i$  можетъ быть  $+$  или  $-$ :  $v_i$  имѣетъ знакъ  $-$ , если  $i$  относится къ распадаю-

<sup>1)</sup> Planck. Thermodynamik, p. 189—194.

<sup>2)</sup> Natanson. Wied. An. 27, p. 606. 1886.

<sup>3)</sup> Planck, Thermodynamik, § 242.

щейся молекулъ, и знакъ  $+$ , если  $i$  обозначаетъ молекулу, образующуюся при распаденіи;  $a$  и  $b$ —постоянныя для данного химическаго распаденія;  $T$ —абсолютная температура,  $p$ —давленіе. Изслѣдуемъ уравненіе (7). Если  $\nu = \sum \nu_i$  равно 0, то

$$C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \cdot C_3^{\nu_3} \cdot \dots = a \cdot b^{\frac{1}{T}} \cdot \dots \quad (8).$$

Такъ какъ по опредѣленію

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{N}$$

и  $\nu = 0$ , то изъ (8) получаемъ

$$n_1^{\nu_1} \cdot n_2^{\nu_2} \cdot n_3^{\nu_3} \cdot \dots = a \cdot b^{\frac{1}{T}};$$

Лѣвая часть отъ давленія не зависитъ. Если  $b < 1$ , что, какъ показываетъ теорія, имѣетъ мѣсто для тѣхъ газовъ и паровъ, у которыхъ теплота диссоціаціи  $> 0$ , то вмѣстѣ съ  $T$  увеличиваются числа  $n_i$ , т. е. диссоціація растетъ. При  $T = 0$  вещество вовсе не диссоциировано, при  $T = \infty$ , диссоціація maximum, но не полная. Плавкъ вычислилъ<sup>1)</sup>, что при  $T = \infty$  остается неразложенными 29% молекулъ.

Если  $\nu > 0$ , то ур-іе (7) показываетъ, что диссоціація зависитъ отъ давленія  $p$ , именно диссоціація уменьшается съ возрастаніемъ давленія.

7. Слѣдствія изъ уравненія равновѣсія Гиббса находятся въ полномъ согласіи съ принятой схемой измѣненія типа спектровъ параллельно измѣненію степени сложности строенія испускающей волны частицы.

Такъ напримѣръ, при выше описанномъ спектрѣ іода указано, что свѣченіе паровъ іода при 550° даетъ непрерывный спектръ; но со значительнымъ уменьшеніемъ упругости паровъ при той же температурѣ спектръ состоитъ уже изъ полосъ; это значитъ, что строеніе частицъ паровъ іода съ уменьшеніемъ давленія стало нѣсколько менѣе сложнымъ, частицы отчасти диссоциированы, хотя остались все еще сложными, и свѣченіе такихъ частицъ даетъ полосатый спектръ. Слѣдствія же изъ ур-ія (7) таковы. Въ парѣ происходитъ распаденіе молекулы  $J_2$  на 2 частицы  $J$ ; т. е.  $\nu_1 = -1$  (одна частица  $J_2$ ; знакъ—согласно принятому выше условію относи-

<sup>1)</sup> Planck. Wied. Ann. 32, p. 462. 1887.

ельно знаковъ) и  $\nu_2=2$  (двѣ частицы J), а потому  $\nu>0$ . Теплота диссоціаціи  $r$  паровъ іода вычисляется по формулѣ <sup>1)</sup>.

$$r = R[\nu T + b],$$

гдѣ  $R$ —постоянная Клапейрона; остальные обозначенія взяты изъ р. (7). По вычисленіямъ Планка для паровъ іода  $r>0$ . А если  $\nu>0$  и  $r>0$ , то по (7) съ уменьшеніемъ давленія  $p$  диссоціація увеличивается и изъ болѣе сложныхъ частицъ, дававшихъ непрерывный спектръ, образуется достаточное количество менѣе сложныхъ частицъ, дающихъ полосатый спектръ.

Выше приведенъ примѣръ, что кислородъ при низкомъ давленіи даетъ непрерывный спектръ. Но это кажущееся противорѣчіе объясняется тѣмъ, что необходимымъ экспериментальнымъ условіемъ для полученія непрерывнаго спектра является кромѣ уменьшенія давленія также и уменьшеніе температуры. Въ ур-ніи же (7) участ-

вуетъ отношеніе  $\frac{T}{p}$ ; кромѣ того при маломъ  $T$  множитель  $b \frac{1}{T}$  ( $b<1$ )

казываетъ именно на малое количество разложившихся молекулъ.

Въ согласіи съ выводами теоріи стоитъ также, напримѣръ, интересное наблюденіе Жансена <sup>2)</sup>: Кислородъ при низкихъ температурахъ даетъ 2 полосатыхъ спектра—одинъ изъ этихъ спектровъ гдѣдуется общимъ условіемъ испусканія (по закону Кирхгоффа) именно, что его интенсивность возрастаетъ пропорціонально толщинѣ и плотности испускающаго слоя; второй же при постоянномъ давленіи измѣняетъ свою интенсивность также пропорціонально толщинѣ слоя, но при переменномъ давленіи происходятъ измѣненія интенсивности, пропорціональныя квадрату плотности. Но измѣненіе, пропорціональное квадрату плотности есть также измѣненіе пропорціональное квадрату давленія. Слѣдовательно, въ полосатомъ спектрѣ второго рода измѣненія интенсивности происходятъ такъ, какъ измѣненія квадрата давленія. ;

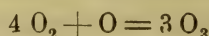
Простѣйшее объясненіе этого явленія будетъ заключаться въ слѣдующемъ. Если мы примемъ, что спектръ второго рода обязанъ своимъ происхожденіемъ молекуламъ какой то опредѣленной сложности строенія, то интенсивность этого спектра, повинуясь общимъ условіямъ испусканія (по закону Кирхгоффа), должна измѣняться пропорціонально измѣненію всего вліяющаго въ испускающемъ

<sup>1)</sup> Planck, Thermodynamik, § 243.

<sup>2)</sup> Janssen. C. R. 106, p. 1118. 8188.



слово числа молекулъ упомянутого сложнаго строенія. Измѣненіе же числа этихъ молекулъ можно подсчитать на основаніи ур. (7). Какъ извѣстно, возможны слѣдующіе агрегаты атомовъ кислорода; молекула озона  $O_3$ , молекула кислороднаго газа  $O_2$  и атомъ  $O$ . Образованіе молекулы  $O_3$  изъ  $O_2$  и  $O$  есть процессъ эндотермическій: для того, чтобы въ частицу кислороднаго газа  $O_2$  помѣстить еще одинъ атомъ  $O$  нужно затратить извѣстнѣе 29,6 большихъ калор. на каждую граммо-частицу образовавшагося  $O_3$ . Процессъ образованія  $O_3$  выражается слѣдующимъ ур-іемъ.



При этомъ образованіи  $\nu_1 = -3$ ;  $\nu_2 = 4$ ;  $\nu_3 = 1$  и  $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 2$ .

Слѣдовательно, въ ур. (7) войдетъ членъ  $\left(\frac{1}{p}\right)^2$  т. е. измѣненія въ диссоціаціи и въ образованіи сложныхъ молекулъ происходятъ, какъ измѣненія квадрата давленія.—Для объясненія наблюденія Жансена мы приняли, что интересующій насъ спектръ второго рода своимъ происхожденіемъ обязанъ молекуламъ нѣкотораго опредѣленнаго сложнаго строенія. Справедливость подобнаго предположенія находитъ себѣ подтвержденіе въ слѣдующемъ. При обыкновенныхъ условіяхъ температуры и давленія во взятой массѣ испускающаго слоя находятся всегда кромѣ молекулъ упомянутого сложнаго строенія еще и болѣе простыя частицы. Число этихъ послѣднихъ можетъ быть достаточнымъ для того, чтобы отъ нихъ образовался линейчатый спектръ, который можно видѣть одновременно съ полосатымъ спектромъ. Увеличивая сколько возможно давленіе на кислородъ, мы замѣчаемъ постепенное ослабленіе линій линейчатаго спектра; послѣднее происходитъ вслѣдствіе того, что число простыхъ частицъ будетъ постепенно уменьшаться. Наконецъ, въ спектрѣ поглощенія кислорода <sup>1)</sup> видны только лишь полосы тѣ же, что и раньше, и совершенно незамѣтны даже какіе либо слѣды отдѣльныхъ линій (Ольшевскій).

Каленэ <sup>2)</sup> указываетъ еще на наблюденное имъ вліяніе давленія на спектръ: Съ увеличеніемъ давленія интенсивность непрерывнаго спектра всегда увеличивалась, тогда какъ для полосатыхъ и линейчатыхъ спектровъ она падала; при уменьшеніи давленія

<sup>1)</sup> Olszewski. Wied. Ann. 33. 1888.

<sup>2)</sup> Kalähne. Wied. Ann. 65, p. 815—848. 1898.

происходить обратное. Съ этими наблюденіями стоятъ въ полномъ согласіи слѣдствія изъ ур. (7). Въстѣ съ этимъ понятны причины, почему легче всего получить полосатые и линейчатые спектры разныхъ веществъ при употребленіи гейслеровскихъ трубокъ: здѣсь есть уменьшеніе давленія и, можетъ быть, увеличеніе температуры.

8. Все предыдущее относится къ полосатымъ спектрамъ, образуемымъ химическими элементами. Но кромѣ химическихъ элементовъ спектры полосъ можно получать и отъ химическихъ соединений, какъ это впервые доказано наблюденіями Плюкера. Съ принятой нами точки зрѣнія этого можно было ожидать *a priori*; ибо, если спектръ химическаго элемента обнаруживаетъ полосы въ тѣхъ случаяхъ, когда молекула взятаго элемента имѣетъ сложное строеніе, то полосатое строеніе спектра, подобнымъ образомъ, должно быть присуще спектру какого угодно химическаго соединенія, какъ вещества, имѣющаго не простое строеніе молекулы, а обязательно сложное.

Возможность существованія особыхъ спектровъ для соединений возбуждала сомнѣніе многихъ экспериментаторовъ. Особую поддержку этимъ сомнѣніямъ оказали наблюденія Кирхгофа и Бунзена, что всѣ соли одного и того же металла давали одинаковый спектръ; отсюда Кирхгофъ и Бунзенъ заключили, что соединенія не имѣютъ особыхъ спектровъ.

Но въ правильности своего заключенія они первыми же усомнились; ими было замѣчено, что линіи поглощенія пара іода не могутъ быть образованы іодистымъ водородомъ. Плюкеръ <sup>1)</sup> былъ первымъ, который непосредственными опытами доказалъ существованіе спектровъ соединений. Онъ указываетъ, что  $\text{PCl}_3$  даетъ спектръ, который не принадлежитъ—ни Р, ни Cl. Плюкеръ указываетъ еще, что соединенія, помѣщенные въ гейслерову трубку, въ первые моменты разряда даютъ нѣкоторый особенный спектръ, который потомъ смѣняется другимъ. Э тотъ особенный спектръ, потомъ исчезавшій, Плюкеръ приписывалъ соединеніямъ.—Диббитъ <sup>2)</sup> указываетъ, что при горѣніи Н въ О, Н въ Cl, точно также при горѣніи S, HS и  $\text{CS}_2$ , получаются спектры, совершенно не похожіе на спектры какого либо изъ соотвѣтственно входящихъ составныхъ частей—Н, О, Cl, S.

Чрезвычайно обстоятельны опыты Митчерлиха <sup>3)</sup>. Въ пламени,

<sup>1)</sup> Plücker. Pogg. Ann. 107, p. 641.

<sup>2)</sup> Dibbits. Pogg. Ann. 122, p. 538. 1864.

<sup>3)</sup> Mitscherlich. Pogg. Ann. 121, p. 459. 1864.

въ которомъ испаряется какое либо хлористое соединеніе, Митчерлихъ испаряетъ кромѣ взятаго соединенія еще и соляную кислоту  $\text{HCl}$  или нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; при такихъ условіяхъ ему удается получить спектры разныхъ хлористыхъ соединеній.

Въ другихъ случаяхъ Митчерлихъ пользовался горѣлкой для гремучаго газа, но чрезъ среднее отверстіе горѣлки онъ пропускалъ хлоръ, чрезъ вѣшнее—водородъ. При горѣніи такого пламени получался спектръ соединенія  $\text{H}$  и  $\text{Cl}$ , но интенсивность спектра была такъ ничтожна, что онъ былъ едва замѣтенъ. Если въ этомъ пламени испарять хлористыя, іодистыя или бромистыя соединенія, то получались интенсивные спектры взятыхъ соединеній. Можно также испарять бромъ или іодъ въ водородѣ, сжигать полученную смѣсь въ воздухѣ или кислородѣ и вносить въ такое пламя соответственно бромистыя или іодистыя соединенія. Получаются хорошіе спектры также при помощи слѣдующаго приема. Въ трубку, открытую съ обоихъ концовъ, помѣщаютъ испытуемое вещество, твердое или жидкое. Одинъ конецъ трубки соединяется съ приборомъ для добыванія водорода. При нагрѣваніи трубки взятое вещество испаряется, пары смѣшиваются съ водородомъ и при выходѣ изъ трубки ихъ зажигаютъ.—Примѣняя въ разныхъ случаяхъ разные способы Митчерлихъ приходитъ къ заключенію, что каждое соединеніе можетъ имѣть особый, только ему соответствующій спектръ.

Діаконъ <sup>1)</sup> также указываетъ, что хлористыя соединенія щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ даютъ особые спектры, если помѣстить эти соли въ хлористо-водородное пламя. Онъ указываетъ также, что въ первые моменты введенія различныхъ галоидныхъ солей въ обыкновенное пламя получается особаго рода спектръ.

Локьеръ <sup>2)</sup> указываетъ, что, заставляя проходить слабыя искры по твердымъ слоямъ, помѣщеннымъ въ атмосферѣ чистаго водорода, можно получать спектры взятыхъ солей. Ограничимся перечисленными примѣрами полученія спектровъ соединеній.

9. Въ описаніи условій, при которыхъ могутъ появляться спектры взятыхъ химическихъ соединеній, обращаютъ на себя вниманіе тѣ спеціальныя, необходимыя каждый разъ приспособленія для самаго процесса лучеиспусканія взятаго вещества. Такъ указывается, что для полученія спектра соединеній необходимо иногда пользоваться въ качествѣ тепловаго источника пламенемъ (газовымъ, спиртовымъ), а не искрой разрядника или вольтовой дугой, т. е. упо-

<sup>1)</sup> Diacon. Ann. de Phys. et de Ch. 6, p. 5. 1865.

<sup>2)</sup> Lockyer. Ph. Trans. 163, p. 639.



треблять не очень высокую температуру; бываетъ иногда необходимою особая среда (атмосфера чистаго водорода; хлористый водородъ), въ которую должно помѣстить взятое соединеніе; иногда — прибавлять новыя вещества ( $\text{HCl}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) въ пламя, въ которомъ испаряются испытуемыя соединенія (опыты Митчерлиха); при пользованіи трубками съ разрѣженнымъ газомъ рекомендуется обращать особое вниманіе на первые моменты послѣ начала разряда и т. п.

Разбирая, въ чемъ можетъ заключаться особая активность специальныхъ факторовъ, сопровождающихъ образованіе спектровъ соединеній, мы придемъ къ слѣдующимъ заключеніямъ.

а) Употребленіемъ пламенъ (бунзеновскаго, спиртоваго), т. е. источниковъ со сравнительно не очень высокой температурой, избѣгается возможность распаденія на части сложныхъ молекулъ соединеній, что имѣло бы мѣсто при употребленіи искръ или дуги.

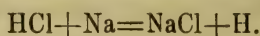
б) Таково же значеніе первыхъ моментовъ разряда чрезъ трубки съ разрѣженными газами изслѣдуемыхъ соединеній: втеченіе первыхъ моментовъ разряда диссоціація не успѣваетъ достигнуть значительной величины.

в) Введеніе новыхъ условій химической природы имѣетъ ту же цѣль. Возьмемъ для примѣра свѣченіе газовой горѣлки, въ которую внесено небольшое количество  $\text{NaCl}$ . Свѣченіе такого пламени даетъ линіи спектра металлическаго натрія, ибо часть  $\text{NaCl}$  въ пламени распадается и образуетъ, должно быть, сперва съ водою  $\text{HCl}$  и  $\text{NaHO}$ ; послѣдній же съ углеродистыми веществами газа пламени образуетъ отчасти металлическій натрій. Если же въ это пламя ввести хлористый водородъ  $\text{HCl}$ , то исчезаетъ спектръ натрія, какъ этого и должно ожидать, ибо при избыткѣ  $\text{HCl}$  металлическаго натрія въ пламени можетъ оставаться очень мало, а, взамѣнъ, возстановляются первоначальныя молекулы соединенія  $\text{NaCl}$ . Таково же дѣйствіе, обусловливаемое введеніемъ въ пламя нашатыря  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , который выдѣляетъ также  $\text{HCl}$  <sup>1)</sup>. Подобнымъ же образомъ при наблюденіи спектровъ соединеній барія, если ввести въ пламя кромѣ, на примѣръ,  $\text{BaCl}_2$ , еще  $\text{HCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то процессъ въ пламени идетъ въ сторону возстановленія молекулъ  $\text{BaCl}_2$  и исчезновенія молекулъ металлическаго барія. Соответственно этому исчезаютъ всякіе слѣды спектра металлическаго барія, а остается лишь полосатый спектръ  $\text{BaCl}_2$ , который совершенно отличенъ отъ спектровъ другихъ соединеній барія, какъ-то  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaJ}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ . Итакъ, теперь мы можемъ

<sup>1)</sup> Диссоціація  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  уже почти полная при  $350^\circ$ .

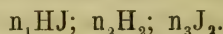
сказать, что введеніемъ новыхъ веществъ въ пламя достигается присутствіе въ немъ большого числа сложныхъ, недиссоціированныхъ молекулъ взятаго соединенія.

Вліяніе атмосферы чистаго водорода въ опытахъ Матчерлиха можно выяснитъ на примѣрѣ газовой горѣлки съ введеннымъ въ пламя NaCl. Если въ пламени будетъ избытокъ водорода, то, по всей вѣроятности, металлическій натрій, образовавшійся въ пламени вслѣдствіе распада NaCl, даетъ вмѣстѣ съ образовавшимся въ пламени HCl молекулу первоначальнаго соединенія NaCl, ибо



Такимъ образомъ, съ точки зрѣнія химизма явленій, всякія особыя условія для полученія спектровъ соединеній необходимы лишь для того, чтобы по возможности воспрепятствовать диссоціаціи сложныхъ молекулъ химическихъ соединеній.

Но, и не прибѣгая къ перечисленію тѣхъ возможныхъ реакцій, которыя должны, повидимому, происходить въ приведенныхъ примѣрахъ при введеніи новыхъ химическихъ условій, къ тому же выводу о необходимомъ сохраненіи возможно большого числа молекулъ съ первоначальной структурой при введеніи новыхъ химическихъ факторовъ мы должны прійти, если воспользуемся ур-іемъ (7) Гиббса для равновѣсія въ газовой средѣ. Въ самомъ дѣлѣ, рассмотримъ для примѣра диссоціацію іодистаго водорода. HI распадается на водородъ и пары іода, такъ что газовая система будетъ состоять изъ 3 родовъ молекулъ:



Здѣсь числа  $n_i$  суть числа молекулъ каждаго рода во взятой массѣ газа. Значенія соотвѣтственныхъ чиселъ  $C_i$  будутъ

$$C_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (i=1, 2, 3) \quad (9)$$

Химическое измѣненіе состоитъ въ данномъ случаѣ въ томъ, что 2 молекулы HI переходятъ въ одну молекулу  $\text{H}_2$  и одну молекулу  $\text{J}_2$ ; слѣдоват., здѣсь  $\nu_1 = -2$ ;  $\nu_2 = 1$ ;  $\nu_3 = 1$  и  $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0$ .

Тогда ур-іе (7) приметъ видъ

$$C^{-1}_1 \cdot C_2 \cdot C_3 = a \cdot b^{\frac{1}{T}} \quad (10)$$

или, принимая во вниманіе (9):

$$\frac{n_2 \cdot n_3}{n_1^2} = a \cdot b^{\frac{1}{T}} \quad (11)$$

Для образованія спектра іодистаго водорода помѣщаютъ послѣдній въ атмосферу чистаго водорода. Въ образовавшейся газовой системѣ (смѣсь  $HJ$  и  $H$ ) значеніе  $p_2$  очень велико, а потому для удовлетворенія ур-ія (11) необходимо, чтобы и число  $p_1$  неразложившихся молекулъ  $HJ$  было также велико. Итакъ, изъ ур-ія (7) равновѣсія въ газовой средѣ также слѣдуетъ, что атмосфера чистаго водорода даетъ возможность удержатъ сложныя молекулы, испускающія волны въ ихъ неразложенномъ видѣ, т. е. даетъ возможность получить спектръ, свойственный соединенію  $HJ$ .

Изъ всего предыдущаго мы выводимъ заключеніе, что при полученіи спектровъ химическихъ соединеній самое трудное заключается въ томъ, чтобы не допустить распаденія, а быть въ состояніи при процессѣ лучеиспусканія удержатъ сложное строеніе молекулы взятаго соединенія такимъ, какимъ оно есть при обыкновенной температурѣ. Спектры соединеній оказываются всегда полосатыми. До сихъ поръ неизвѣстенъ ни одинъ линейчатый спектръ соединеній.

10. Выше мы поставили себѣ вопросъ, въ чемъ заключаются необходимыя условія для образованія спектра полосъ. Теперь же, разсмотрѣвши образованіе спектровъ соединеній, мы приходимъ къ тому же заключенію, что и прежде, когда говорили объ образованіи полосатыхъ спектровъ отъ химическихъ элементовъ, именно для *полученія полосатаго спектра нужно, чтобы испускающая волны частица (что бы мы ни принимали за таковую: молекулу, атомъ или электрическій зарядъ) была сложнаго строенія*. Для химическихъ соединеній, спектры коихъ всегда состоятъ изъ полосъ, послѣднее слѣдуетъ само собой, ибо молекула соединенія, какъ такового, всегда сложнаго строенія.

Полосатые спектры, полученные отъ химическихъ соединеній и отъ химическихъ элементовъ, не разнятся чѣмъ либо одни отъ другихъ. Какъ тѣ, такъ и другіе при увеличеніи температуры испускающаго волны тѣла или при увеличеніи силы разряда измѣняются одинаковымъ образомъ, именно къ полосамъ полосатаго спектра присоединяются сперва слабыя линіи, которыя суть длинныя линіи металла (по терминологіи Локьера); затѣмъ линіи становятся интенсивнѣе, число ихъ увеличивается; вмѣстѣ съ этимъ полосы блѣднѣютъ, пока совершенно не исчезнутъ. При высокой температурѣ или при сильномъ разрядѣ остается лишь линейчатый спектръ; большая часть <sup>1)</sup> молекулъ соединеній при этомъ диссоціированы.

<sup>1)</sup> Большая часть, но не всѣ. Изъ общей формулы равновѣсія (7) слѣдуетъ, что ни одна изъ величинъ  $C_i$  не можетъ стать равной нулю; каковы бы ни



Точно также, взаимныя полосы спектра химическаго элемента, постепенно ослабѣвающихъ и совсѣмъ исчезающихъ, появляются постепенно длинныя линіи линейчатаго спектра, пока не составится чистый линейчатый спектръ. Тогда почти всѣ сложныя молекулы взятаго элемента диссоціировали на наиболѣе простыя части.

11. Какъ выше описано, для полученія полосатыхъ спектровъ отъ химическихъ соединений необходимо устрѣблять извѣстнаго рода предосторожности относительно температуры, электрическаго разряда, химическихъ условій и т. п. Между тѣмъ, въ обыденной лабораторной практикѣ получаютъ многочисленные полосатые спектры часто безъ примѣненія указанныхъ мѣръ предосторожностей. Такъ, напримѣръ, въ извѣстной таблицѣ спектровъ Кирхгофа и Бунзена есть много спектровъ полосъ. Кирхгофъ и Бунзень называютъ свои спектры спектрами химическихъ элементовъ. Но если помнить, что полосатые спектры получаютъ и отъ соединений, то здѣсь можетъ явиться сомнѣніе, дѣйствительно ли какой нибудь полосатый спектръ Кирхгофа и Бунзена обусловленъ колебаніями еще сложной молекулы взятаго элемента; или, можетъ быть, молекула элемента при процессѣ накаливанія (напр., въ какомъ либо пламени) вступила въ соединеніе съ другими молекулами, получилась сложная молекула какого-то новаго соединенія, которая и испускаетъ опредѣленный полосатый спектръ. Ангстремъ и Таленъ <sup>1)</sup> по этому поводу говорятъ слѣдующее: «При употребленіи сильнаго пламени, чтобы сдѣлать тѣло свѣтящимся, никогда нельзя быть увѣреннымъ, что въ пламени остаются простыя тѣла, и вотъ почему. Если тѣло, введенное въ пламя, такого свойства, что оно не можетъ быть разлѣжено на части при температурѣ пламени то, очевидно, спектръ, полученный въ этомъ случаѣ, долженъ принадлежать взятому веществу. Если же взятое вещество разлагается уже при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ та, которая нужна для свѣченія тѣла, то легко понять, что наблюдаемый спектръ принадлежитъ или простымъ элементамъ <sup>2)</sup>, изъ которыхъ составляется взятое вещество, или же принадлежитъ нѣкимъ химическимъ соеди-

---

были значенія  $T$  и  $p$ ; иными словами, диссоціація никогда не бываетъ полной и въ газовой системѣ всегда находятся молекулы всѣхъ родовъ, хотя бы въ очень маломъ количествѣ.

<sup>1)</sup> Angström et Thalén. Act. Soc. Scient. Upsal., 9, 1875.

<sup>2)</sup> Здѣсь отъ cadaго изъ простыхъ элементовъ получаютъ отдѣльные свойственные каждому элементу спектры, которые накладываются одинъ на другой и даютъ наблюдаемый спектръ.

неніямъ, получившимся при сжиганіи взятаго вещества. Коротко говоря, когда какая либо соль металла введена въ пламя, получается спектръ, который можетъ принадлежать: 1) первоначальному сложному веществу, 2) составляющимъ его элементамъ и 3) какому либо изъ соединеній, образовавшихся въ пламени, при сжиганіи; напередъ нельзя указать, какому изъ трехъ веществъ будетъ принадлежать наблюдаемый спектръ».

Послѣ этихъ словъ становится понятнымъ, что получить спектръ какого либо соединенія—притомъ, чтобы полученный спектръ соотвѣтствовалъ именно взятому соединенію, а не какому либо другому, вновь образовавшемуся изъ взятаго—довольно трудно. Подъ вліяніемъ высокой температуры и электрическихъ разрядовъ соединенія распадаются, и трудно указать тѣ предѣлы температуры и условій разряда, при которыхъ диссоціація не достигаетъ значительной величины. Но употребляя искусственные приемы, можно теперь получать спектры и очень сложныхъ органическихъ соединеній. Для этого иногда употребляютъ слабые разряды, безъ Лейденской банки; иногда заставляютъ изслѣдуемый газъ или паръ протекать непрерывной струей, чтобы молекулы по мѣрѣ диссоціаціи непрерывно замѣнялись новыми, не распавшимися <sup>1)</sup>. Эбертъ рекомендуетъ очень быстрыя электрическія колебанія <sup>2)</sup>.

Ангстремъ и Таленъ указываютъ <sup>3)</sup> далѣе, что таблица пламенныхъ спектровъ химическихъ элементовъ Кирхгофа и Бунзена не соотвѣтствуетъ своему названію. Это не суть чистые спектры элементовъ, но спектры образовавшихся окисловъ, вслѣдствіе большого присутствія кислорода въ пламени; это доказалъ непосредственными опытами Митчерлихъ для щелочно-земельныхъ металловъ.

Въ заключеніе замѣчу, что приведенныя раньше наблюденія, что всѣ соли какого нибудь металла даютъ одинъ и тотъ же спектръ <sup>4)</sup>, находятъ себѣ такое объясненіе: при распаденіи взятыхъ солей получается паръ чистаго металла; въ избыткѣ кислорода получаютъ всѣхъ солей одинаковые окислы металла, которые и обуславливаютъ одинаковые спектры.

<sup>1)</sup> См. Kayser. Handbuch, I, § 246.

<sup>2)</sup> Ebert. Wied. Ann. 53, p. 144. 1896.

<sup>3)</sup> I. c.

<sup>4)</sup> Только при изслѣдованіи спектровъ разныхъ солей какого либо металла способомъ Лонгера получается различное число длинныхъ линій.

## **Les spectres à bandes.**

Par. L. J. Kordyš.

L'auteur soutient l'idée que les spectres à bandes se forment quand la température et le degré de raréfaction sont suffisants pour produire le commencement de la dissociation des molécules des éléments; tandis que, le spectre à lignes est le produit d'une décomposition plus complète des molécules en atomes indépendants. Cette assertion est corroborée par un grand nombre de citations, collectées dans les mémoires de divers auteurs. Les mêmes considérations sont appliquées aux spectres des corps composés.

Resumé par W. Lermantov.

---



# ПРОТОКОЛЪ

242 (292)-го засѣданія Физическаго Отд. Р. Ф.-Х. О.

14-го марта 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 47 членовъ.

1) Н. А. Гезехусъ излагаетъ собранію положеніе вопроса о раздѣленіи Р. Ф.-Х. Общества.

Оглашается протоколъ засѣданія Отд. Химіи 2-го марта и постановленіе, принятое 7-го марта Совѣтомъ Отд. Химіи совместно съ комиссіей, избранной Химич. Отд., о желательности раздѣленія Общества на два самостоятельныхъ Общества съ сохраненіемъ въ уставахъ обоихъ Обществъ параграфа объ устройствѣ общихъ физико-химическихъ собраній.

Н. А. Гезехусъ предлагаетъ собранію, въ виду важности вопроса, избрать въ помощь Совѣту Физич. Отд. при разсмотрѣніи вопроса о раздѣленіи Общества и при переработкѣ устава особую комиссію изъ 3 членовъ. Въ комиссію приглашаются: И. И. Боргманъ, М. А. Рыкачевъ и О. Д. Хвольсонъ.

И. И. Боргманъ, выражая сожалѣніе по поводу раздѣленія Р. Ф.-Х. О., указываетъ на обязанность обоихъ обществъ хотя бы одинъ или два раза въ годъ устраивать соединенныя засѣданія, посвященныя вопросамъ физико-химіи. На такихъ засѣданіяхъ доклады на общія темы (напр. прогрессъ данной науки за истекшій годъ) могли бы дѣлать предсѣдатели обществъ. Кромѣ того слѣдуетъ просить химиковъ въ тѣхъ случаяхъ, когда предстоятъ доклады по физической химіи, оповѣщать особыми повѣстками и всѣхъ членовъ физич. общества.

О. Д. Хвольсонъ полагаетъ, что раздѣленіе общества не должно было быть допущено. Считаясь, къ сожалѣнію, съ совершившимся уже, повидимому, фактомъ, онъ предлагаетъ при переработкѣ устава реформировать общество такъ, чтобы образовалось Русское Физическое Общество, въ которое вошли бы по возможности дѣйствительно всѣ русскіе физики.

М. А. Рыкачевъ, указывая, что вопросъ о раздѣленіи Общества первоначально возникъ по поводу увеличенія размѣра членскихъ взносовъ, выражаетъ надежду, что, можетъ быть, раздѣленія

Общества еще удастся избѣгнуть, придя къ соглашенію на этой почвѣ съ Химическимъ Отдѣленіемъ.

2) Производятся выборы Товарища Предсѣдателя. Избранъ Н. Г. Егоровъ.

3) Предлагаются въ члены Физическаго Отдѣленія.

Николай Александровичъ Морозовъ—предлагають А. А. Добіашъ, Д. С. Рождественскій и К. К. Баумгартъ.

Дмитрій Александровичъ Смирновъ—предлагають Н. Н. Георгіевскій, Г. А. Любославскій и В. В. Шипчинскій.

4) Б. П. Вейнбергъ дѣлаетъ сообщеніе «о вліяніи температуры на внутреннее треніе твердыхъ тѣлъ». Сообщение будетъ напечатано въ Журналѣ Общества.

Замѣчанія по поводу сообщенія сдѣлали М. А. Рыкачевъ и И. И. Боргманъ. Последній указалъ, что не было бы необходимости въ такихъ продолжительныхъ наблюденіяхъ, какія производилъ докладчикъ, если бы для изслѣдованія пользоваться тонкостѣнными трубками и примѣнить методу точныхъ отчетовъ, а также, что желательны опыты при постоянныхъ температурахъ въ соотвѣтственно устроенныхъ термостатахъ.

5) О. Д. Хвольсонъ и А. Н. Гиммельманъ демонстрируютъ стоячія звуковыя волны при помощи трубы Рубенса, устроенной для лекціонныхъ цѣлей.

Демонстрація вызываетъ оживленный обмѣнъ мнѣній.

6) О. Д. Хвольсонъ сообщаетъ собранію, что имъ получены отъ проф. Лемана 29 фотографическихъ снимковъ жидкихъ кристалловъ, и предлагаетъ интересующимся этимъ вопросомъ ознакомиться съ ними.

7) В. Ф. Миткевичъ дѣлаетъ сообщеніе: «Къ теоріи Флюксметра Грассо». Напечатано въ Журналѣ Общества.

Замѣчанія сдѣлали Ч. К. Скржинскій, Б. П. Вейнбергъ и И. И. Боргманъ.

8) Н. А. Орловъ сообщаетъ о замѣченныхъ имъ измѣненіяхъ въ тонкихъ слояхъ парафина отъ дѣйствія радія. Измѣненія ограничиваются участками, непосредственно подвергающимися дѣйствію лучей радія, причемъ на прозрачномъ фонѣ измѣненной поверхности отчетливо выступаютъ нетронутые матовые слѣды тѣней тѣхъ предметовъ, которые были помѣщены между солью радія и парафиномъ. Явленіе обусловлено, повидимому, дѣйствіемъ выбрасываемыхъ радіемъ  $\alpha$ -частицъ, и, слѣдуетъ ожидать, окажется общимъ для ряда веществъ, близкихъ по физическимъ свойствамъ

съ парафину (стеаринъ, воскъ и т. п.). Дальнѣйшее изслѣдованіе того вопроса производится.

9) Н. Д. Пильчиковъ демонстрировалъ мозерографіи, исполненныя въ физической лабораторіи Харьковскаго Технологическаго Института.

Изъ различныхъ опытовъ (около 200) выяснилось, что

1. Mn, Al, Zn, Cd, Te, Se, Fe (всѣ сорта), Co, Ni, Si, B, Pb, Cu, Zr, Pt, Pd и растворимое серебро (collargolum) выдѣляютъ лучи Мозера, разлагающіе бромосеребряную желатину.

2. Os, Ta всегда и Ti при еще недостаточно опредѣлившихся условіяхъ выдѣляютъ Мозеровскіе лучи, восстанавливающіе разложенную свѣтомъ или другими лучами бромосеребряную желатину.

3. Cu (и латунь), Au, Ir, Ro, Ru, Mo, Ag и Hg не выдѣляютъ лучей, какъ либо дѣйствующихъ на бромосеребряную желатину.

4. Съ увеличеніемъ влажности воздуха автографирующий эффектъ Мозеровскихъ лучей возрастаетъ. Въ воздухѣ, тщательно осушенномъ фосфорнымъ ангидридомъ, этотъ эффектъ чрезвычайно слабъ.

5. Съ уменьшеніемъ давленія воздуха эффектъ ослабляется и въ ейслеровой пустотѣ уже не замѣтенъ.

6. Магнитное поле электро-магнита Рубенса, дающее съ лучами радія спектры Беккереля, совершенно не вліяетъ на лучи Мозера.

7. Электрическое поле съ градіентомъ 2500 на 1 см. не вліяетъ на лучи Мозера.

8. Самымъ легкимъ движеніемъ воздуха лучи увлекаются настолько и, слѣдовательно, имѣютъ исключительно эманационный характеръ.

9. Лучи Мозера даютъ явленія аналогичныя вторичнымъ лучамъ Саньяка.

10. Двѣ ходячія гипотезы, объясняющія происхожденіе лучей Мозера испареніемъ металловъ (Pt! Pd!) и образованіемъ  $H_2O_2$  (Os! Ta!) такъ же, какъ ихъ варианты, предложенныя Graetz-омъ и затѣмъ Donu Hénault-емъ, не объясняютъ всѣхъ явленій. Докладчикъ полагаетъ, что необходимо допустить образованіе сложныхъ малоподвижныхъ іоновъ, какъ побочныхъ продуктовъ при процессѣ окисленія металловъ. Нѣкоторыя явленія наводятъ на мысль о возможности каталитическихъ процессовъ на разстояніи.

10) Н. Д. Пильчиковъ сообщаетъ о сдѣланныхъ имъ въ Philippeville (Сѣверная Африка) измѣреніяхъ поляризаціи неба во время солнечнаго затмѣнія 17—30 августа прошлаго года.

Начало затмѣнія по среднему парижскому времени было въ



О<sup>h</sup> 22<sup>m</sup>, а конецъ въ 2<sup>h</sup> 58<sup>m</sup> 45<sup>s</sup>. Начало полной фазы въ 1<sup>h</sup> 39<sup>m</sup> 20<sup>s</sup>, конецъ въ 1<sup>h</sup> 43<sup>m</sup>. Съ помощью фотополяриметра Корню опредѣлились слѣдующія процентныя количества поляризованнаго свѣта въ кругѣ наибольшей поляризаціи въ вертикальной плоскости, проходящей чрезъ солнце:

10 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup> а. м.	син. 62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	красн. 57 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
1 <sup>h</sup> 21 <sup>m</sup> р. м.	безъ цвѣтн. стек.	62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
1 <sup>h</sup> 33 <sup>m</sup> р. м.	тоже	62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
1 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup> р. м.	тоже	0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> (!)
1 <sup>h</sup> 49 <sup>m</sup> р. м.	тоже	62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
1 <sup>h</sup> 56 <sup>m</sup> р. м.	син. 62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 53 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
1 <sup>h</sup> 59 <sup>m</sup> р. м.	син. 62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 53 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
2 <sup>h</sup> 21 <sup>m</sup> р. м.	син. 62 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 54,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Неожиданный и необъяснимый фактъ исчезновенія поляризаціи неба въ кругѣ наибольшей поляризаціи при освѣщеніи атмосферы солнечною короною подтвердился наблюденіями, сдѣланными алжирской миссіей Парижской обсерваторіи, работавшей въ Robertville въ 25 километрахъ къ югу отъ Philippeville. Директоръ этой миссіи Salet въ двухъ точкахъ круга наибольшей поляризаціи, расположенныхъ по 90<sup>o</sup> къ востоку и западу отъ точки докладчика не могъ съ помощью полярископа Савара опредѣлить положенія плоскости поляризаціи.

11) Н. Д. Пильчиковъ сообщаетъ о спектральной поляризаціи неба въ С.-Петербургѣ.

Явленіе спектральной поляризаціи неба въ Петербургѣ еще не было опредѣляемо.

Съ помощью фотополяриметра Корню (того же, съ которымъ докладчикъ работаетъ съ 1890 г.) опредѣлены (въ обычной точкѣ неба) слѣдующія процентныя количества поляризованнаго свѣта:

10-го марта 1906 г.

9 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup> а. м. (безоблачно)	син. 38,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 40,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
6 <sup>h</sup> 35 <sup>m</sup> р. м. (безоблачно)	син. 69,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 70,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

14-го марта 1906 г.

9 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup> а. м.	син. 41,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	красн. 41,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
(str <sup>o</sup> на В и СВ).		

12) Н. Н. Д о н и ч ъ дѣлаетъ сообщеніе о результатахъ наблюденія полнаго солнечнаго затменія 1905 года.

Въ заключеніе докладчикъ предлагаетъ желающимъ членамъ Физическаго Отдѣла принять совмѣстное съ нимъ участіе въ проектируемой экспедиціи къ Аральскому морю для наблюденія полнаго солнечнаго затменія въ 1907 году.

---





## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## КОЛЛОИДАЛЬНЫЙ СЕЛЕНЪ.

П. И. Холоднаго.

## Введеніе.

Коллоидальный растворъ какого-нибудь вещества обыкновенно не бываетъ чистымъ. Присутствіе въ растворѣ веществъ постороннихъ коллоиду такъ обычно, что у нѣкоторыхъ изслѣдователей возникаетъ даже вопросъ о необходимости ихъ присутствія для удержанія коллоида въ растворѣ <sup>1)</sup>.

Не входя въ разсмотрѣніе того, насколько активна роль примѣсей въ процессѣ растворенія, ограничимся лишь указаніемъ, что коллоидальные растворы болѣе, чѣмъ часто, бываютъ загрязнены или кристаллоидами, или веществами коллоидальной природы, или глинами и другими вмѣстѣ, и попытки получить чистый растворъ даже такимъ классическимъ приѣмомъ, какъ діализъ, приводятъ къ отрицательнымъ результатамъ: часть кристаллоидовъ остается, для удаленія же коллоидовъ этотъ приѣмъ и не примѣняется <sup>2)</sup>.

Наблюденія надъ нечистыми растворами, очевидно, не могутъ дать удовлетворительнаго матеріала для выясненія вопросовъ о природѣ коллоидовъ, такъ какъ данныя непосредственнаго опыта будутъ искажены вліяніемъ примѣсей. Отсюда ясна необходимость подвергнуть это вліяніе количественному учету. Если мы изъ нечистаго коллоидальнаго раствора удалимъ только коллоидъ, оставивъ нетронутыми сопровождающія его вещества, то получимъ растворъ примѣсей. Такой растворъ въ дальнѣйшемъ будемъ называть *ра-*

<sup>1)</sup> Ed. Jordis. Zeitschr. für elektrochemie. 10, p. 509—515. 1904.

<sup>2)</sup> Помимо того, что діализъ не доводитъ до конца очистки коллоида, онъ обладаетъ и другими недостатками: такъ нѣкоторые мало устойчивые растворы не выдерживаютъ медлительности этого процесса и выделяютъ въ осадокъ растворенное вещество.

*створителемъ.* Соответственное изслѣдованіе растворителя и поможетъ намъ исправить тѣ неточныя данныя о свойствахъ раствореннаго коллоида, которыя получаются изъ наблюденій надъ нечистыми растворами.

Я уже однажды имѣлъ случай <sup>1)</sup> пойти указаннымъ путемъ изслѣдованія. Мною былъ выдѣленъ растворитель серебряныхъ растворовъ и затѣмъ опредѣлена плотность коллоидальнаго серебра; она оказалась равной плотности серебра металлическаго. Такимъ образомъ выяснилось, что способность растворяться принадлежитъ обыкновенному серебру, а не его аллотропическимъ видоизмѣненіямъ, какъ можно было бы думать <sup>2)</sup> на основаніи опредѣленій плотностей коллоидальнаго серебра сдѣланныхъ безъ введенія поправки на растворитель.

Методъ, примѣненный мною, новъ, при изслѣдованіи же коллоидовъ требуется особая осторожность влѣдствіе недостатка свѣдѣній объ ихъ свойствахъ, поэтому оказалось необходимымъ примѣнить тотъ же методъ къ опредѣленію той же величины, но для другого вещества, именно коллоидальнаго селена. Растворы селена я счелъ наиболѣе пригодными для моей цѣли, такъ какъ этотъ элементъ по своимъ химическимъ и физическимъ свойствамъ далеко отстоитъ отъ серебра, и составъ растворителя здѣсь совершенно иной; очевидно, изслѣдованіе дастъ или нѣчто новое, или же ярче отбѣнитъ и придастъ общность выводамъ, сдѣланнымъ изъ наблюденій надъ серебромъ.

## I. Полученіе растворовъ селена и описаніе ихъ свойствъ.

Растворы селена получены впервые Шульце въ 1885 году <sup>3)</sup> дѣйствіемъ  $\text{SO}_2$  на  $\text{SeO}_2$ , взятыхъ въ водныхъ растворахъ.  $\text{SO}_2$  играетъ роль восстановителя, жидкость постепенно окрашивается въ красный цвѣтъ, затѣмъ выпадаетъ осадокъ краснаго селена. Этотъ осадокъ способенъ растворяться при прибавленіи воды.

Въ 1902 году А. Gutbier <sup>4)</sup> получилъ растворъ селена, восстанавливая селенистый ангидридъ гидратомъ гидразина.

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 (2), p. 585—601. 1903.

<sup>2)</sup> Такое мнѣніе является распространеннымъ и пустившимъ глубокіе корни (см. напр. Менделѣевъ «Основы химіи», p. 756—757. 1903). Однако слѣдуетъ думать, что способность растворяться есть лишь новое свойство давно извѣстныхъ формъ матерій, считаемыхъ обыкновенно нерастворимыми.

<sup>3)</sup> Н. Schulze. Journ. f. prakt. Chemie. 32, p. 390—407. 1885.

<sup>4)</sup> А. Gutbier. Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, p. 107. 1902.

Я пользовался реакціей Шульце въ виду большей доступности возстановителя. Необходимый матеріалъ заготовлялся слѣдующими способами.

Se O<sub>2</sub>: продажный селенъ (препаратъ Мерка) растворялся въ крѣпкой азотной кислотѣ <sup>1)</sup> при нагрѣваніи. По раствореніи жидкость до-суха выпаривалась, и полученный сырой продуктъ помѣщался въ пробирки, занимая около половины каждой изъ нихъ. Нагрѣваніемъ низа пробирки, сначала осторожнымъ, SeO<sub>2</sub> возгонялся и осаждался въ верхней ея части. По окончаніи возгонки пускалась струя воды выше того мѣста, до котораго доходилъ сырой продуктъ и по надтреснутому мѣсту низъ пробирки, содержащій нелетучія вещества, отбивался легкимъ ударомъ. Возогнанный Se O<sub>2</sub> извлекался изъ оставшейся части пробирки и растворялся въ водѣ. По раствореніи онъ оказывался часто мутнымъ, вѣроятно, вслѣдствіе присутствія почти нерастворимой <sup>2)</sup> телуристой кислоты. Муть отфильтровывалась, и фильтратъ разбавлялся водою съ такимъ расчетомъ, чтобы на 10 гр. SeO<sub>2</sub> приходилось 100 гр. воды, иногда послѣ разбавленія растворъ опять слегка мутился. Для получения коллоидальнаго селена брались растворы, доведенные фильтрованіемъ до полной прозрачности.

SO<sub>2</sub>: Растворъ SO<sub>2</sub> приготавлился насыщеніемъ воды газомъ, идущимъ непосредственно изъ бомбы съ сгущенной сѣрнистой кислотой. Затѣмъ опредѣлялась плотность полученнаго раствора и по таблицамъ составлялось сужденіе о количественномъ содержаніи раствореннаго газа. Лучше всего брать свѣжіе 7%—9% растворы.

Способъ Шульце пришлось разработать сообразно преслѣдуемымъ мною специальнымъ цѣлямъ: главнымъ образомъ имѣлось въ виду полученіе растворовъ со значительнымъ содержаніемъ селена, и по возможности чистыхъ. Такъ какъ при реакціи получается осадокъ селена, исчезающій при прибавленіи воды, то, очевидно, появленіе его обуславливается наличностью чрезмѣрной концентрации нѣкоторыхъ продуктовъ реакціи.

Если мы какимъ нибудь образомъ удалимъ (хотя бы отчасти) эти вещества, мѣшающія растворенію, то тѣмъ самымъ дадимъ селену возможность проявить въ необходимой мѣрѣ его способность растворяться. Для этой цѣли жидкость, содержащая осадокъ селена, разливалась въ пробирки (емкость каждой около 10 куб. см.) и под-

<sup>1)</sup> Менделѣевъ. Основы химіи, р. 653. 1903.

<sup>2)</sup> Н. Moissan. Traité de Chimie minérale. 1, р. 519. 1904.



вергалась вращенію на центрифугѣ со скоростью отъ одной до двухъ тысячъ оборотовъ въ минуту. Послѣ того какъ селенъ осѣлъ, просвѣтлившійся растворъ выливался, и остатки его смывались со стѣнокъ пробирки.

Однако оказалось, что отцентрифужованный селенъ растворяется не полноѣ. Это ослабленіе растворимости не наблюдается, если устранить сильное разогрѣваніе, имѣющее мѣсто при восстановленіи  $\text{SeO}_2$ ; поэтому реагирующіе растворы и сосудъ, въ которомъ идетъ реакція, охлаждались льдомъ, и кромѣ того во взаимодействіе вводились небольшія количества  $\text{SeO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Избѣгалось также излишнее накопленіе въ пробиркахъ отцентрифужованнаго селена <sup>1)</sup>.

Перейдемъ теперь къ описанію свойствъ полученныхъ растворовъ. Цвѣтъ ихъ кроваво-красный, при достаточномъ разбавленіи водой преобладаетъ оранжевый оттѣнокъ. Они опалесцируютъ, но слабо; обладаютъ удовлетворительной устойчивостью и прозрачны значительно больше соотвѣствующихъ по концентраціи серебряныхъ растворовъ <sup>2)</sup>.

Отношеніе слабыхъ (1.5%) растворовъ къ прибавленію различныхъ веществъ можетъ быть иллюстрировано слѣдующей таблицей.

Табл. 1.

Выпадаетъ нерастворимый осадокъ селена отъ прибавленія:

сѣрниокислаго	калія
хлористаго	»
хромовокислаго	»

<sup>1)</sup> Вотъ нѣкоторыя, наиболѣе важныя детали производства коллоидальнаго селена. Къ десяти кб. см. 10% раствора  $\text{SeO}_2$  приливается около двѣнадцати кб. см. 7%—9% раствора  $\text{SO}_2$ , но не сразу, а по частямъ, въ три пріема. Жидкость считалась годной къ обработкѣ на центрифугѣ, если изъ прозрачной кроваво-красной она становилась непрозрачной сургучно-краснаго цвѣта. Если не упущенъ подходящий моментъ, то при отцентрифуживаніи на днѣ пробирки осаждается темно-вишневый, почти черный осадокъ селена. Когда весь селенъ изъ порціи въ 10 кб. см. раствора  $\text{SeO}_2$  отцентрифужованъ, и просвѣтлившаяся жидкость удалена, можно приступить къ растворенію осѣвшего коллоида. Воды можно брать весьма малыя количества, такъ какъ селенъ превосходно растворяется, особенно при перемѣшиваніи стеклянной палочкой. Получившійся растворъ сливается въ чистый сосудъ, гдѣ и накапливается по мѣрѣ обработки новыхъ порцій  $\text{SeO}_2$ .

<sup>2)</sup> Значительная прозрачность зависитъ очевидно отъ прозрачности того-видоизмѣненія селена, которое находится въ растворѣ.

щавелевокислаго натрія  
лимоннокислаго »  
соды  
буры  
уксуснокислаго аммонія  
хлористаго »  
ѣдкаго кали  
слабой соляной кислоты  
слабой сѣрной »

Совершенно не сворачиваютъ селена:

щавелевая кислота  
винная »  
слабая уксусная »  
нашатырный спиртъ.

До какихъ количествъ можетъ быть доведено содержаніе селена въ растворѣ, я не изслѣдовалъ. Во всякомъ случаѣ растворимость его весьма велика; такъ, прибавляя къ раствору все новыя и новыя количества растворимаго селена, можно безъ труда получить растворы, гдѣ на 100 гр. селена приходится 170 гр. воды, и при этомъ послѣднія прибавляемыя порціи растворяются такъ-же хорошо, какъ и первыя. Такой растворъ, однако, мало устойчивъ, черезъ нѣсколько часовъ онъ застуднѣваетъ, выдѣляя при этомъ немного воды. Студень рѣжется ножемъ, при нагрѣваніи на водяной банѣ сворачивается, какъ свитокъ, не смотря на значительную (не меньше одного миллиметра) толщину. Застуднѣваютъ и болѣе слабые растворы; это наблюдалось, напримѣръ, для такихъ, гдѣ 100 гр. селена приходится на 780 гр. <sup>1)</sup> и на 767 гр. <sup>2)</sup> растворителя.

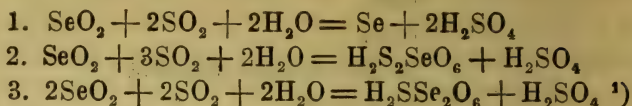
Значеніе этого явленія не маловажно, такъ какъ имъ скрѣпляется связь между коллоидальными растворами простыхъ тѣлъ и растворами тѣлъ сложнаго состава, до бѣлковъ включительно.

Таковы въ общихъ чертахъ свойства коллоидальнаго селена. Я приведу еще описаніе свойствъ растворителя, изслѣдовать который необходимо для того, чтобы сѣмъ его выдѣлать. По Шульце

<sup>1)</sup> Этотъ растворъ стоялъ въ закрытой стеклянкѣ поверхъ сѣроуглерода.

<sup>2)</sup> Растворъ застуднѣлъ въ присутствіи ртути.

реакція между селенистымъ ангидридомъ и сѣрнистымъ газомъ идетъ согласно слѣдующимъ уравненіямъ:



Лишь по первому уравненію получается коллоидальный селенъ, второе и третье даютъ селенъ содержащія кислоты и слѣдовательно должны мѣшать какъ полученію растворовъ, понижая выходы изслѣдуемаго коллоида, такъ и самому изслѣдованію, усложняя составъ растворителя. Мнѣ не удалось добиться, чтобы реакція шла только по первому уравненію; всегда получаются тѣ или нныя соединенія, содержащія въ своемъ составѣ селенъ. Присутствіе ихъ легко доказать слѣдующимъ простымъ способомъ: растворъ селена я обрабатывалъ чистымъ костянымъ углемъ, до обезцвѣчиванія; по отфильтрованіи получается прозрачная, слабо желтая жидкость, не содержащая коллоида. При стояніи (особенно на свѣту), при кипяченіи, жидкость мутится, выдѣляя селенъ, отъ прибавленія амміачнаго раствора окиси серебра выпадаетъ (при нагрѣваніи) осадокъ селенистаго серебра. Эти реакціи указываютъ на присутствіе въ растворителѣ сложныхъ селенъ содержащихъ соединеній. Нѣкоторые изъ нихъ неустойчивы, другія болѣе или менѣе постоянны; состава ихъ я не изслѣдовалъ, не желая уклониться въ сторону. Второе и третье изъ вышеприведенныхъ уравненій Шульце могутъ дать понятіе о характерѣ этихъ соединеній <sup>2)</sup>.

И такъ при работѣ съ коллоидальнымъ селеномъ пришлось столкнуться съ растворителемъ, составъ котораго неустойчивъ и мѣняется со временемъ; эта неустойчивость ставитъ существенныя преграды дальнѣйшему изслѣдованію. Въ самомъ дѣлѣ, намъ надо выдѣлить растворитель, точно соотвѣтствующій раствору, но пока онъ будетъ выдѣленъ, онъ уже измѣнится и соотвѣтствіе нарушится.

Учесть вліяніе времени на составъ растворителя врядъ ли возможно, гораздо лучше уничтожить эти легко измѣняющіяся соединенія. Такъ какъ уничтоженіе должно вестись въ присутствіи кол-

<sup>1)</sup> Н. Schulze. Journ. f. prakt. Chem. 32, p. 390—407. (1885)

<sup>2)</sup> Несомнѣнно, что въ растворителѣ есть кислоты, получающіяся согласно второму и третьему уравненію Шульце, но возможно присутствіе и другихъ соединеній, такъ какъ мнѣ случалось иногда наталкиваться на несогласіе между наблюденіями Шульце и моими.



онда, то, чтобы не повредить его надо дѣйствовать весьма осторожно.

Предварительные опыты съ растворами обезцвѣченными животнымъ углемъ показали, что всѣ неустойчивыя соединенія быстро разрушаются, если растворъ довести при помощи амміака до слабой щелочной реакціи. Амміакъ не сворачиваетъ коллоидальнаго селена <sup>1)</sup> слѣдовательно его можно пустить въ дѣло и въ присутствіи коллоида. Какъ оказалось изъ тѣхъ же опытовъ, на процессъ разрушенія требуется около одного часа.

Ввиду нѣкоторыхъ обстоятельствъ, указанныхъ во второй главѣ, амміакъ по минованіи въ немъ надобности нейтрализовался щавелевой кислотой.

Такіе растворы, обработанные амміакомъ и щавелевой кислотой, шли въ дальнѣйшую работу.

## II. Выдѣленіе растворителя при помощи сѣроуглерода.

Въ основу этого способа положено слѣдующее любопытное явленіе: если взять растворъ коллоидальнаго селена и прибавить къ нему сѣроуглеродъ, то прежде всего незначительная часть селена въ немъ растворится, а затѣмъ въ сѣроуглеродномъ слое, мало по малу, появляются темно-красныя кристаллы селена. Количество ихъ все увеличивается и, наконецъ, процессъ заканчивается полнымъ удаленіемъ селена изъ коллоидальнаго раствора. Роль сѣроуглерода при этомъ сводится къ роли среды, передающей вещество отъ одной аллотропической модификаціи съ меньшей плотностью (коллоидальный селенъ) къ другой, плотность которой больше (селенъ кристаллическій) <sup>2)</sup>.

Ясно, что при этомъ изъ раствора не уводится ничего кромѣ коллоида, и этотъ процессъ могъ бы служить прекраснымъ средствомъ для выдѣленія растворителя, если бы самъ сѣроуглеродъ не измѣнялъ состава послѣдняго; однако онъ измѣняетъ и измѣняетъ по двумъ направленіямъ: во первыхъ  $CS_2$  растворяется въ водѣ растворителя, и во вторыхъ вступаетъ въ соединеніе съ нѣкоторыми изъ его составныхъ частей, что обусловливается присутствіемъ свободнаго амміака. Оба эти препятствія не трудно преодолѣть: на растворимость сѣроуглерода жегко сдѣлать поправку,

<sup>1)</sup> См. табл. 1.

<sup>2)</sup> Плотность селена коллоидальнаго и кристаллическаго указана дальше въ главѣ четвертой.

амміакъ же можетъ быть нейтрализованъ. Введеніе поправки зависитъ отъ того, какое свойство коллоида изслѣдуется; дальше, въ третьей главѣ, будетъ показано, какъ ввести ее при опредѣленіи плотности коллоидального селена, относительно же нейтрализаціи амміака слѣдуетъ замѣтить, что операція эта должна быть произведена какой нибудь кислотой, не сворачивающей коллоида, напри- мѣръ, щавелевой <sup>1)</sup>. Хотя избытокъ этой кислоты самъ по себѣ и не вредитъ коллоиду, но соли ея увеличиваютъ опалесценцію рас- твора, а при избыткѣ и вовсе сворачиваютъ селень. Поэтому не- обходимо доводить количество этихъ солей до минимума. Дости- гается это безъ труда, не надо только при обработкѣ амміакомъ брать избытки послѣдняго. При извѣстной осторожности можно получить достаточно хорошіе растворы, правда не столь устойчи- вые, какъ до обработки амміакомъ и щавелевой кислотой, но все же вполне прозрачные, и при сильномъ разведеніи лишь слабо опалесцирующие. Послѣ пятиминутнаго отцентрифуговыванія <sup>2)</sup> растворъ считался окончательно годнымъ для выдѣленія раствори- теля при помощи сѣроуглерода <sup>3)</sup>. Около 25 куб. см. раствора по- мѣщалось въ стлянку съ притертой пробкой, туда же наливалось около 10 лт. чистаго CS<sub>2</sub>. Пробка заливалась парафиномъ, со- судъ вкладывался въ деревянную коробку, и послѣдняя привязыва- лась къ особой качальнѣ, гдѣ смѣсь и перебалтывалась. Черезъ нѣ- сколько часовъ выдѣлялся безцвѣтный растворитель.

### III. Опредѣленіе плотности коллоидального селена.

Имѣя растворы съ достаточнымъ содержаніемъ селена и соот- вѣтствующій каждому раствору растворитель, можно приступить

<sup>1)</sup> См. таб. I.

<sup>2)</sup> Еще одна деталь; на поверхности растворовъ образуются пленки, со- стоящія изъ селена. Присутствіе этихъ пленокъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напри- мѣръ, при наполненіи пикнометра растворомъ, нежелательно. Удалять я ихъ слѣдующимъ образомъ: послѣ отцентрифуговыванія почти полныя про- бирки доливались водой такъ, чтобы вода выступала поверхъ края стекла. Вы- ступившая жидкость съ плавающими на ней пленками срѣзывалась фильтро- ванной бумагой. Изъ пробирокъ растворъ сливался въ колбу, доводился до же- лаемой степени разбавленія, вбалтывался для уравниенія концентраціи во всей массѣ жидкости и тотчасъ же пускался въ дѣло.

<sup>3)</sup> Вмѣсто сѣроуглерода можно брать любое изъ веществъ, растворяющихъ селень и трудно растворимыхъ въ водѣ. Среди нихъ, вѣроятно, можно найти не вступающее ни въ какія соединенія съ амміакомъ растворителя, и тогда не надо будетъ обработки щавелевой кислотой.



ь опредѣленію плотности коллоидальнаго селена. Пусть  $B$  будетъ масса растворителя въ опредѣленномъ объемѣ, и  $\delta$  его плотность. Растворимъ въ немъ нѣкоторое количество селена  $M$  и удалимъ избыточную при этомъ часть растворителя. Обозначая черезъ  $x$  плотность раствореннаго селена, массу удаленной жидкости можно выразить черезъ  $\frac{M}{x} \delta$ . Въ результатѣ, въ объемѣ, занятомъ прежде растворителемъ, получимъ растворъ селена. Если масса этого раствора будетъ  $A$ , то

$$A = B + M - \frac{M}{x} \delta.$$

Слѣдуетъ имѣть ввиду, что  $x$  будетъ плотностью раствореннаго селена лишь въ томъ случаѣ, когда при раствореніи не произойдетъ какихъ либо объемныхъ измѣненій. Если послѣднія имѣютъ мѣсто, то  $x$  будетъ зависѣть отъ концентраціи раствора <sup>1)</sup> и отъ остава растворителя <sup>2)</sup>.

Для нахождения  $x$  необходимо знать  $A$ ,  $B$ ,  $M$  и  $\delta$ . Опредѣляясь эти величины слѣдующимъ образомъ:

*Опредѣленіе А:* растворъ селена наливался въ Менделѣевскій пикнометръ <sup>3)</sup>. Послѣдній помѣщался въ таюшій ледъ. Когда термометръ пикнометра устанавливался на нуль, производился въ зрительную трубу отсчетъ тѣхъ дѣленій на капиллярахъ, до которыхъ доходилъ растворъ. Разность между вѣсами наполненнаго и пустого пикнометра и даетъ  $A$ . Часть раствора, оставшаяся послѣ наполненія пикнометра, шла для выдѣленія растворителя.

*Опредѣленіе В:* растворитель послѣ выдѣленія помѣщался въ плотно закрытыя пробирки, гдѣ и отцентрифуживался (отъ взвѣшенныхъ частицъ сѣроуглерода) въ теченіе 30 минутъ при 300—1400 оборотахъ въ минуту.

Изъ пробирокъ жидкость поступала въ пикнометръ, гдѣ и отчитывался опредѣленный ея объемъ. Температурныя условія и точность отсчета тѣ же, что и при опредѣленіи  $A$ . Однако разность между вѣсами наполненнаго и пустого пикнометра не даетъ еще искомой величины  $B$ ; надо ввести поправку на растворенный въ растворителѣ сѣроуглеродъ.

<sup>1)</sup> Какъ для растворовъ солей.

<sup>2)</sup>  $x$  можетъ зависѣть отъ состава растворителя напр. въ томъ случаѣ, если раствореніе сопровождается химическими соединеніями селена съ составными частями растворителя.

<sup>3)</sup> Емкость пикнометра около 10 куб. см.



Для нахождения этой поправки приготовлялся растворъ, по составу подходящий къ растворителю <sup>1)</sup>, и опредѣлялась его масса (въ опредѣленномъ объемѣ) до взбалтыванія съ сѣроуглеродомъ и послѣ взбалтыванія. Взбалтываніе велось приблизительно столько же времени, сколько требуется для выдѣленія растворителя и затѣмъ растворъ отцентрифуговывался 30 минутъ при 1300—1400 оборотахъ въ минуту. Словомъ, повторялись всѣ операции, имѣющія мѣсто при выдѣленіи растворителя.

Вотъ результаты наблюденій:

Т а в л и ц а 2.

Наблюденіе.	Растворъ до обработки сѣроуглеродомъ.	Растворъ послѣ обработки сѣроуглеродомъ.	Сколько всего времени растворъ находился въ присутствіи $CS_2$ (а). Сколько времени онъ перебалтывался на качалкѣ (б).	Время и число оборотовъ въ минуту при отцентрифуговываніи.	Поправка на растворимость сѣроуглерода.
1	10,1500 гр.	10,1530 гр.	(а) 4 часа. (б) 4 часа.	30 мин. при 1300—1400 оборотовъ въ минуту.	0,0030 гр.
2	10,1432 гр.	10,1461 гр.	(а) 19 часовъ. (б) 7,5 часовъ.	30 мин. при 1200—1400 оборотовъ въ минуту.	0 0029 гр.

Для каждого наблюденія приготовлялись отдѣльные, а потому, должно полагать, разнo составленные растворы. Прибавка въ вѣсъ послѣ обработки сѣроуглеродомъ въ обоихъ случаяхъ одинакова, и къ тому же весьма близка къ тому измѣненію въ вѣсѣ (0,0031 гр.) <sup>2)</sup> которое вызывается раствореніемъ сѣроуглерода въ чистой водѣ: она, слѣдовательно, не зависитъ отъ количественныхъ различій въ

<sup>1)</sup> Получить такую жидкость не трудно. Я попрошу читателя припомнить ту часть первой главы, гдѣ описывается полученіе растворовъ селена. Послѣ отцентрифуговыванія осадка растворимаго селена тамъ получается растворъ, содержащій всѣ тѣ вещества, которыми опредѣляется составъ растворителя. Этотъ растворъ разбавлялся водой до концентраціи растворителя, обрабатывался амміакомъ, щавелевой кислотой и освобождался отъ выдѣлившагося селена чистымъ животнымъ углемъ. Отфильтрованная жидкость служила матеріаломъ для нахождения поправки на растворенный сѣроуглеродъ.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 (2), р. 585—601. 1903.

составъ растворителя и, вычитая ее изъ числа полученнаго ранѣе указаннымъ взвѣшиваніемъ любого выдѣленнаго при помощи сѣроуглерода растворителя, можно получить точное число для величины В.

*Определение М:* сосудъ, употреблявшійся для выдѣленія растворителя, былъ сдѣланъ изъ тонкаго стекла съ хорошо пришлифованной пробкой и вообще годился для взвѣшиванія въ немъ жидкостей. Количество налитаго въ него селеноваго раствора точно взвѣшивалось. Послѣ взвѣшиванія приливался сѣроуглеродъ, и затѣмъ слѣдовало выдѣленіе растворителя. Селенъ при этомъ переходилъ, какъ уже сказано, въ сѣроуглеродный слой; часть его выпадала въ видѣ красныхъ кристалловъ, часть же была растворена въ сѣроуглеродѣ. Выдѣленный растворитель шелъ на наполненіе пикнометра, и остатки его тщательно удалялись изъ сосуда многократнымъ промываніемъ водой. Затѣмъ сѣроуглеродъ вмѣстѣ съ селеномъ перемѣщался въ коническую колбочку, гдѣ и выпаривался на водяной банѣ; чтобы выпариваніе шло спокойно, прибавлялось немного спирта.

Послѣ удаленія сѣроуглерода селенъ переводился въ особый фильтръ <sup>1)</sup> заряженный азбестомъ, гдѣ тщательно промывался сперва горячимъ спиртомъ, а потомъ эфиромъ. Послѣ промыванія эфиръ удалялся просасываніемъ воздуха, фильтръ съ селеномъ ставился въ сушильный шкафъ, гдѣ выдерживался нѣсколько часовъ при температурѣ около 130°C. и доводился до постояннаго вѣса. Промывныя воды обыкновенно содержали немного (слѣды) селена, просочившаго сквозь фильтръ; онѣ выпаривались и количество содержащагося въ нихъ селена опредѣлялось <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ можно найти все количество селена, бывшаго въ коллоидальномъ состояніи въ опредѣленной заранѣе массѣ раствора. Зная отношеніе этой

---

<sup>1)</sup> Фильтръ состоитъ изъ воронки и пробирки приспособленной для отсасыванія (см. каталогъ Fr. Hugenhoff 1904 г., № 850) фильтръ работаетъ замѣчательно хорошо, онъ нисколько не гигроскопиченъ, не выщелачивается при промываніи и послѣ удаленія селена крѣпкой азотной кислотой вполне принимаетъ свой первоначальный вѣсъ.

<sup>2)</sup> Выпариваніе велось въ стаканчикѣ. Выдѣлившійся селенъ переводился а сколько возможно въ фильтръ, часть его однако оставалась на стѣнкахъ стакана. Оставшійся, плотно приставшій селенъ прополаскивался спиртомъ и эфиромъ, ватѣмъ просушивался и взвѣшивался вмѣстѣ со стаканомъ; послѣ взвѣшиванія селенъ стирался полотенцемъ, и пустой стаканъ опять взвѣшивался; по разности можно найти массу селена, приставащаго къ стѣнкамъ стакана.



массы къ А, нетрудно вычислить М, количество коллоидальнаго селена въ А.

*Опредѣленіе δ:* опредѣленіе этой величины сводится къ нахожденію отношенія массы растворителя къ ея объему. Масса растворителя въ объемѣ пикнометра уже опредѣлена (В), найти объемъ пикнометра не составляетъ труда, и такимъ образомъ всѣ величины необходимыя для рѣшенія нашего уравненія относительно  $x$  могутъ быть найдены изъ опыта. Въ слѣдующей главѣ указано численное значеніе  $x$  для растворовъ четырехъ различныхъ концентрацій.

#### IV. Результаты опредѣленія плотности коллоидальнаго селена.

При измѣреніи величинъ А, В и М приняты во вниманіе всѣ обстоятельства, могущія отозваться на 0,0005 гр. взвѣшиваемыхъ массъ. Но не превышаетъ ли точность взвѣшиванія точности другихъ операцій, имѣющихъ мѣсто во время работы? Главнѣйшія изъ этихъ операцій слѣдующія: наполненіе пикнометра такъ, чтобы въ немъ не было пузырьковъ воздуха и взвѣшенныхъ частицъ селена, правильный отсчетъ дѣленій на капиллярахъ, хорошая промывка кристалловъ селена и точное выдѣленіе растворителя. Первые три операціи исполнѣ въ рукахъ изслѣдователя, и ихъ можно подогнать подъ желаемую точность, относительно же четвертой можно сомнѣваться.

Разрѣшить сомнѣніе не трудно, если припомнить все, что касается выдѣленія растворителя. Выдѣленіе его можетъ быть неточнымъ, или потому что селенъ уводитъ изъ раствора сопутствующія ему вещества, или же потому, что сѣроуглеродъ вступаетъ въ какія либо соединенія съ растворителемъ. Однако селенъ переходитъ въ сѣроуглеродъ въ такомъ видѣ, который исключаетъ возможность захвата составныхъ частей растворителя; форма выдѣлившагося селена кристаллическая, и кристаллы достаточно крупны. Что же касается соединеній  $CS_2$  съ растворителемъ, то во первыхъ растворители несомнѣнно разнаго количественнаго состава одинаково измѣняются въ вѣсѣ послѣ обработки сѣроуглеродомъ, и во вторыхъ измѣняются на ту же величину, какъ если бы они состояли изъ чистой воды. Слѣдовательно сѣроуглеродъ не вступаетъ въ соединеніе съ составными частями растворителя, онъ только растворяется, а растворимость всегда можетъ быть подвергнута количественному учету, что мною и сдѣлано введеніемъ соотвѣстной поправки (см. табл. 2). Я полагаю въ дальнѣйшемъ, что раство-



ритель выдѣленъ съ такой точностью, которая вполне соответствуетъ точности измѣренія его массы. Слѣдуетъ замѣтить, что х представляетъ собой плотность при  $0^{\circ}\text{C}$ , такъ какъ при этой температурѣ измѣрены А и В.

Первое наблюдение.

Для приготовления селеноваго раствора были взяты десятипроцентный растворъ  $\text{SeO}_2$  и семипроцентный  $\text{SO}_2$ . Полученный растворъ селена послѣ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой почти не измѣнился. Опаlescируетъ, но удовлетворителенъ.

$$A = 10,7330 \text{ гр.}$$

Количество раствора селена въ сосудѣ для взбалтыванія = 22,2686 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась около 20 часовъ, часть этого времени потрачена на взбалтываніе. Выдѣленный растворитель отцентрифуговывался  $\frac{1}{2}$  часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на растворенный  $\text{CS}_2$ ) = 10,1147 гр.

$$\delta = 1,004 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Остатки растворителя сохранялись въ пробиркѣ около  $3\frac{1}{2}$  сутокъ на свѣту, и за это время успѣлъ появиться лишь едва замѣтный налетъ на стѣнкахъ <sup>1)</sup>.

Количество селена, бывшаго въ сосудѣ для взбалтыванія = 1,6773 гр.

Промывныя воды не выпаривались, такъ какъ были совершенно прозрачны <sup>2)</sup>.

$$M = 0,8084 \text{ гр.}$$

<sup>1)</sup> Я привожу время, въ теченіи котораго производилось выдѣленіе растворителя, и время, послѣ котораго происходитъ замѣтное разложеніе послѣдняго. По этимъ двумъ даннымъ можно составить нѣкоторое сужденіе о прочности растворителя и вмѣстѣ съ тѣмъ неизмѣняемости его за время, потраченное на выдѣленіе.

<sup>2)</sup> Слѣдовало бы и здѣсь, какъ это сдѣлано при остальныхъ наблюденіяхъ, выпарить промывныя воды и поискать въ нихъ селена. Упущеніе это впрочемъ маловажно, такъ какъ селена въ промывныхъ водахъ оказывается весьма немного, да и на долю М изъ этого количества приходится лишь около половины.

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 7,5 гр. селена.

$$x = 4,27 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Второе наблюденіе.

Въ реакцію введены: десятипроцентный растворъ  $\text{SeO}_2$  и семипроцентный  $\text{SO}_2$ .

Обработка амміакомъ и щавелевой кислотой мало измѣнила растворъ.

$$A = 11,0178 \text{ гр.}$$

Масса раствора въ сосудѣ для взбалтыванія = 25,6056 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась 6 часовъ. Растворъ обезцвѣтился. Для того, чтобы узнать не идутъ ли реакціи разложенія въ растворителѣ, часть его была взята и налита въ пробирку. Черезъ 12 часовъ не произошло никакихъ измѣненій; оставшійся растворитель (пробывшій въ присутствіи  $\text{CS}_2$  18 часовъ) отцентрифуговывался при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на растворенный  $\text{CS}_2$ ) = 10,1306 гр.

$$\delta = 1,005 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія = 2,6990 гр. (0,0009 гр. извлечены изъ промывныхъ водъ, которыя оказались слегка мутноваты).

$$M = 1,1613 \text{ гр.}$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 10,5 гр. селена.

$$x = 4,26 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Третье наблюденіе.

Въ реакцію введены: десятипроцентный растворъ  $\text{SeO}_2$  и девятипроцентный  $\text{SO}_2$ . Послѣ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой растворъ селена измѣнился мало.

$$A = 10,9584 \text{ гр.}$$

Масса раствора налитаго въ сосудъ для взбалтыванія 29,0342 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась 6 часовъ; растворитель отцентрифугованъ  $\frac{1}{2}$  часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на  $\text{CS}_2$ ) 10,1293 гр.

$$\delta = 1,005 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія 2,4785 гр.  
0,0011 гр. извлечено изъ промывныхъ водъ).

$$M = 1,0849 \text{ гр.}$$

$$x = 4,26 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 9,9 гр. селена.  
Четвертое наблюденіе.

Взяты для реакціи: десяти-процентный растворъ  $\text{SeO}_2$  и семи-процентный  $\text{SO}_2$ .

Этотъ растворъ отъ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой измѣнился сильнѣе прочихъ, но все же удовлетворителенъ.

$$A = 10,5190 \text{ гр.}$$

Количество раствора селена налитаго въ сосудъ для взбалтыванія = 18,6941 гр. Обработка сѣроуглеродомъ велась 17 часовъ растворитель выдѣлился черезъ 3 часа, но за позднимъ временемъ оставленъ стоять на ночь).

Отцентрифуговываніе длилось  $\frac{1}{2}$  часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на  $\text{CS}_2$ ) 10,1124 гр.

$$x = 1,004 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія 0,9455 гр.  
0,0007 гр. извлечено изъ промывныхъ водъ).

$$M = 0,5320 \text{ гр.}$$

$$x = 4,26 \pm 0,02 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}^1).$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 5,0 гр. селена.  
Сведя всѣ четыре наблюденія въ одно мѣсто, получимъ слѣдующую таблицу (см. стр. 143).

Переходя къ тѣмъ выводамъ, какіе можно сдѣлать на основаніи данной таблицы, прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что  $x$  въ предѣлахъ наблюденій есть постоянная величина, независящая отъ концентрации селена въ растворѣ.

<sup>1)</sup> Точность наблюденій подсчитывалась слѣдующимъ образомъ: я полагаю, что возможная ошибка за время всѣхъ взвѣшиваній и другихъ манипуляцій = 0,0005 гр. Складывая и вычитая 0,0005 съ той величиной, гдѣ эта прибавка сказывается особенно сильно, напр. съ  $B$  и получимъ  $x$  вышеприведенной точности.



Отсюда выходитъ, что объемы селена и растворителя только суммируются, объемныхъ же измѣненій, столь обычно встрѣчающихся при раствореніи кристалловъ, здѣсь не наблюдается.

Изъ сказаннаго вытекаетъ, какъ слѣдствіе, что число для  $x$ , равное въ среднемъ 4,26, опредѣляетъ собой плотность растворяющагося селена и до его растворенія. Число 4,26 есть вмѣстѣ съ тѣмъ плотность тѣхъ маленькихъ частичекъ, которыя неизвѣстными силами удерживаются въ растворителѣ, и которыя для коллоидальныхъ растворовъ служатъ замѣной молекулъ и іоновъ растворовъ обыкновенныхъ.

Посмотримъ теперь, представляетъ ли растворимый селенъ какое-нибудь новое аллотропическое видоизмѣненіе селена, или въ растворѣ имѣется одно изъ уже извѣстныхъ.

Т а в л и ц а 3.

х гр. на кб. см. при $t = 0^\circ \text{ Ц.}$	Концентрація : на 100 гр. раствора приходится селена.
4,26 $\pm$ 0.02	5,0 гр.
4,27 $\pm$ 0.01	7,5 „
4,26 $\pm$ 0.01	9,9 „
4,26 $\pm$ 0.01	10,5 „

Для селена извѣстно нѣсколько модификацій, способы ихъ получения и свойства слѣдующія.

Аморфныя видоизмѣненія:

а) *красный порошкообразный селенъ* получается, при дѣйствіи восстановителей ( $\text{SO}_2$ , Zn, Fe,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) на холоду при разбавленіи водой растворовъ селена въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, при разложеніи кислотами (HCl) солей мало устойчивыхъ селенъ содержащихъ кислотъ ( $\text{K}_2\text{SSeO}_3$ ,  $\text{KSeCN}$ , соединенія, получающіяся при дѣйствіи  $\text{SO}_2$  на  $\text{SeO}_2$ ), при окисленіи на воздухѣ  $\text{H}_2\text{Se}$  и при электролизѣ послѣдняго <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Dammer. Handbuch der anorganischen Chemie. 1, p. 673. 1892.

Плотность порошкообразного селена:

Rammelsberg . . . . .	4.27—4.34
Schaffgotsch . . . . .	4.245—4.275 <sup>1)</sup> .

При нагреваніи около 40° красный порошок чернѣетъ, сохраняя плотность неизмѣнной (4,264) <sup>2)</sup>.

б) *Стекловидный селенъ* получается при быстромъ охлажденіи легкаго другого расплавленнаго селена. Онъ ломокъ, распыляется, стекловидно блестящъ, цвѣтъ его синевато-черный, какъ у вороненой стали, черту даетъ красную, такъ какъ въ тонкомъ слоѣ проявливаетъ краснымъ цвѣтомъ; определенной температуры плавленія не имѣетъ, уже при 40°—60° размягчается, расплавленный и вновь охлажденный затвердѣваетъ не сразу, нѣкоторое время остается мягкимъ и тянется въ нитку.

Плотность стекловиднаго селена <sup>3)</sup>:

Шафгочъ . . . . .	4,282 (t = 20°)
Берцелиусъ . . . . .	4,4—4,32
Рафке . . . . .	4,28

По моему опредѣленію . . . . . 4,278 ± 0,001(δ°/4).

Плотности обоихъ видоизмѣненій близки другъ къ другу, и стекловидный селенъ тонко размельченный такъ же красенъ, какъ селенъ порошкообразный, сверхъ того оба растворимы въ сѣроуглеродѣ. Сказанное позволяетъ считать оба видоизмѣненія за одно.

с) *красный селенъ* моноклинической системы;

$$a : b : c = 1,63495 : 1 : 1,6095; B = 75^\circ 58' <sup>4)</sup>;$$

ея модификація получается при нагреваніи и медленномъ охлажденіи селена съ сѣроуглеродомъ въ запаянной колбѣ.

Плотность:

Митчерлихъ . . . . .	4,46—4,509(t = 15°) <sup>5)</sup> .
Сандерсъ . . . . .	4,44—4,47 <sup>6)</sup> .

<sup>1)</sup> Moissan. Tr. de chim. miner. 1, p. 458—459. 1904.

<sup>2)</sup> Dr. A. Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. 10, p. 594.

<sup>3)</sup> Ov. O. Dammer. Handbuch der anorg. Chemie. 1, p. 673.

<sup>4)</sup> Mulhman. Zeits. für Krystallographie. 17, p. 353.

<sup>5)</sup> Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. 10, p. 594.

<sup>6)</sup> Moissan, ibid. p. 459.

d) *Красный селенъ моноклинической системы;*

$$a : b : c = 1,5916 : 1 : 1,1352, B = 86^{\circ},56 \text{ } ^1);$$

получается на ряду съ формой с при медленномъ испареніи ра-  
створа селена въ сѣроуглеродѣ.

Формы с и d растворимы въ сѣроуглеродѣ, къ одной изъ нихъ принадлежатъ тѣ кристаллы селена, которые получаются при стоя-  
ніи коллоидальнаго селена съ сѣроуглеродомъ; возможно, что при  
этомъ получаются оба видоизмѣненія вмѣстѣ; кристаллографиче-  
скихъ постоянныхъ я не опредѣлялъ, для плотности же кристал-  
ловъ получилъ число  $d^{20}_4 = 4,44 \pm 0,08$ .

e) *Черный кристаллическій селенъ, не растворимый въ сѣро-  
углеродѣ (металлическій селенъ); система гексагональная (ромбоэ-  
дрическая геміэдрія); выдѣляется ввидѣ микроскопическихъ кри-  
сталловъ изъ растворовъ селенистаго калия при дѣйствіи атмосфер-  
наго воздуха.*

Болѣе крупныя кристаллы можно получить, возгоняя селенъ  
въ запаянной трубкѣ, вставленной въ песчаную баню <sup>2)</sup>.

Плотность:

Митчерлихъ . . . . . 4,760—4,788 <sup>3)</sup>.

То же видоизмѣненіе, только скрыто-кристаллическое, получается  
при весьма медленномъ охлажденіи сплавленнаго при высокой  
(250°) температурѣ селена.

Плотность:

Шафгочъ . . . . . 4,796—4,805 (t = 20°) <sup>4)</sup>.

Стекловидный селенъ при 90° переходитъ (съ выдѣленіемъ  
тепла) въ металлическій селенъ, плотность котораго равна 4,40—  
4,50. По Раммельсбергу <sup>5)</sup> это особая модификація.

Мнѣ кажется, что это та же модификація e; разница въ уд.  
вѣсѣ обусловливается присутствіемъ пустотъ, появляющихся при  
кристаллизациі въ кускѣ стекловиднаго селена <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Wilh. Muthman *ibid.* p. 354.

<sup>2)</sup> Wilh. Muthman, *ibid.* p. 354.

<sup>3)</sup> Ladenburg, *l. c.*

<sup>4)</sup> Schaffgotsch. *Lieb. Ann.* 68, p. 247.

<sup>5)</sup> C. Rammelsberg. *Berichte*, 7, p. 669. 1874.

<sup>6)</sup> Пустоты эти должны быть, такъ какъ кристаллизациія здѣсь связана съ  
уменьшеніемъ объема и идетъ въ вязкой средѣ.



Коллоидальный селенъ при нагреваніи въ запаянной трубкѣ, при температурѣ около  $100^{\circ}$ , даетъ чернѣй порошокъ, плотность котораго  $\delta^{\circ}/_4 = 4,780 \pm 0,005$ .

Получается слѣдовательно металлическій селенъ.

Такъ какъ коллоидальный селенъ растворимъ въ сѣроуглеродѣ, то сравненію съ нимъ подлежатъ только тѣ разновидности селена, которыя обладаютъ подобнымъ же свойствомъ.

Изъ нихъ ближе всего къ растворимому селену стоитъ селенъ аморфный, порошкообразный или стекловидный. Сравнивая числа для плотности аморфнаго селена съ числами, полученными для х, можно видѣть, что они близки другъ къ другу.

Se аморфный.	Se коллоидальный.
Порошкообразный:	
ср. . . . . 4,28	
maxim. . . . 4,34	ср. . . . . 4,26
minim. . . . 4,245	maxim. . . . 4,27
—	minim. . . . 4,26
Стекловидный:	
ср. . . . . 4,29	
maxim. . . . 4,32	
minim. . . . 4,278	

Такое совпаденіе можно считать достаточнымъ для заключенія, что растворимый селенъ есть селенъ аморфный.

Данная работа приводитъ къ тѣмъ же результатамъ, какъ и предыдущая, произведенная надъ растворами серебра; аморфный давно извѣстный селенъ и обыкновенное серебро способны растворяться въ водѣ, образуя при этомъ коллоидальные растворы. При раствореніи не наблюдается объемныхъ измѣненій ни въ растворяющемся тѣлѣ, ни въ растворителѣ. Несомнѣнно также, что методъ, примѣняемый мной, даетъ удовлетворительные результаты при изслѣдованіи коллоидовъ; въ настоящее время я пользуюсь имъ для опредѣленія количественныхъ данныхъ, относящихся къ другимъ свойствамъ вещества, образующаго коллоидальный растворъ, и надѣюсь въ недалекомъ будущемъ сообщить результаты изслѣдованія.

Кіевъ. Политехническій Институтъ. Физическая лабораторія.

7 Марта, 1906 г.

## Sélénium colloïdal

par M. P. Kholodny.

On sait que la solution colloïdale de la substance quelleconque est toujours chargée de quelques mélanges étrangers. Les propriétés physiques de la solution présentent évidemment dans ce cas la fonction non seulement du corps colloïdal lui-même, mais encore celle des mélanges. Pour se rendre compte de cette dernière influence on peut opérer comme il suit. On extrait les mélanges d'une dissolution du sélénium colloïdal en balayant au moyen du sulphure de carbone. La densité du sélénium colloïdal résulte du calcul de la relation

$$A = B + M - \frac{M}{x} \delta$$

où par A on désigne la masse de la solution du sélénium colloïdal et celle des mélanges, par B celle des mélanges seules (les volumes dans tous les deux cas sont égaux), par M—la masse du sélénium colloïdal, par  $\delta$ —la densité de la solution des mélanges et enfin par x la densité cherchée du sélénium colloïdal. En appliquant cette formule pour les solutions du sélénium de concentrations diverses (5%—10%), nous avons obtenu pour la valeur de x  $\%$  les nombres suivants: 4,26; 4,26; 4,26; 4,27.

La coïncidence parfaite des résultats de ces diverses déterminations montre que la dissolution du sélénium se fait sans aucune diminution du volume primitif du liquide et corps dissoluble. En se basant sur ce fait, on peut dire que la densité du sélénium désignée par x, présente en effet la densité du sélénium colloïdal. La comparaison de la densité du sélénium colloïdal, trouvée par nous, avec les nombres donnés pour les densités des modifications connues du sélénium indique que sélénium colloïdal en'est pas la modification nouvelle, mais présente le sélénium amorphe (la densité trouvée par d'autres expérimentateurs pour ce dernier varie entre 4,245—4,34).

Résumé par l'auteur.

---

## ДВИЖЕНИЕ ТѢЛА, НАХОДЯЩАГОСЯ ВЪ ПОТОКѢ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГІИ.

Н. П. Мышкина.

Доложено въ извлеченіи на засѣданіи Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 9 мая 1906 г.

Во время занятій Съѣзда Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей, происходившаго въ концѣ 1901 года въ Петербургѣ, на одномъ изъ засѣданій секціи физики мною былъ сдѣланъ докладъ, посвященный опытамъ и наблюденіямъ надъ тѣми движеніями, которыя получаетъ легкоподвижное тѣло, находясь въ потокѣ лучистой энергіи. Докладъ этотъ въ подробномъ видѣ мною до сихъ поръ не былъ опубликованъ частію вслѣдствіе необходимости закончить еще ранѣе начатыя мною другія изслѣдованія, частію по другимъ причинамъ. Между тѣмъ явленіе, служившее предметомъ моего доклада на упомянутомъ выше Съѣздѣ Естествоиспытателей, имѣетъ тѣсныя точки соприкосновенія съ методами, которыми теперь пользуются нѣкоторые изслѣдователи при изученіи явленій радіоактивности. Мнѣ кажется, по крайней мѣрѣ, что составляющая несомнѣнный фактъ отзывчивость листка чувствительнаго электрометра на условія освѣщенія прибора обязываетъ экспериментатора не только не пренебрегать вліяніемъ этого фактора на результаты измѣреній, но во избѣжаніе этого вліянія даже прибѣгать къ особому роду экспериментированія. Въ виду этого я считаю не только своевременнымъ, но и весьма полезнымъ опубликовать теперь главнѣйшія мои наблюденія и опыты по вопросу о движеніяхъ, которыя получаетъ тѣло, находящееся въ потокѣ лучистой энергіи. Всю совокупность явленій, которую я намѣренъ здѣсь разсмотрѣть, я раздѣляю на двѣ части. Изъ нихъ одна относится къ тому случаю, когда явленія совершаются въ газѣ высокой степени разрѣженія. Таковы суть всѣ радіометрическія вращенія. Ко второй части я отношу явленія, которыя удалось наблюдать какъ мнѣ, такъ и другимъ изслѣдователямъ въ атмосферномъ воздухѣ при обыкновен-



ныхъ температуръ и давленій. Я буду разсматривать каждую изъ этихъ частей въ отдѣльности.

### Вращенія въ радіометрахъ.

Всякому извѣстно устройство и форма радіометра, съ изобрѣтеніемъ котораго Круксъ впервые показалъ, что легкая и весьма подвижная крылатка прибора приходитъ въ разрѣженномъ газѣ въ непрерывное вращеніе, если только на нее будетъ дѣйствовать потокъ лучистой энергіи, испускаемый тѣмъ или инымъ нагрѣтымъ или свѣтящимся тѣломъ. При этомъ, какъ показали позднѣйшія наблюденія многихъ изслѣдователей, совсѣмъ необязательно, чтобы такое нагрѣтое тѣло было совершенно постороннимъ предметомъ. Опытами было доказано, что достаточно въ радіометрѣ произвести нарушеніе температурнаго равновѣсія даже только между нѣкоторыми отдѣльными частями прибора, чтобы крылатка послѣдняго уже пришла во вращеніе. Такъ, на примѣръ, достаточно радіометръ погрузить въ теплую или холодную воду, чтобы крылья радіометра начали вращаться. При этомъ обращаетъ на себя вниманіе тотъ фактъ, что вращеніе крыльевъ происходитъ въ разныя стороны смотря по тому, оказывается ли крылатка въ потокѣ лучистой энергіи, испускаемомъ нагрѣтыми стѣнками прибора, или-же она сама испускаетъ подобный потокъ, оказавшись теплѣе окружающей ее стеклянной оболочки.

Возникновеніе пондеромоторныхъ силъ при процессѣ испусканія или поглощенія лучистой энергіи, происходящемъ въ газѣ высокой степени разрѣженія, безспорно представляетъ явленіе весьма замѣчательное. Вполнѣ естественно поэтому, что открытіе Круксомъ радіометрическихъ явленій повлекло за собою тотчасъ же цѣлый рядъ работъ частію теоретическаго, частію экспериментальнаго характера, которыя имѣли цѣлью установить законности въ ходѣ явленія въ зависимости отъ тѣхъ или иныхъ условій эксперимента. Несмотря однако же на то до сихъ поръ не только не имѣется болѣе или менѣе удовлетворительной теоріи радіометра, а и въ самомъ явленіи еще далеко не устраненъ тотъ характеръ загадочности и запутанности, который нерѣдко повергалъ въ изумленіе изслѣдователей, когда имъ приходилось наблюдать совсѣмъ не то, что они ожидали на основаніи теоретическихъ соображеній или указаній самого опыта. Это обстоятельство есть наилучшее доказательство того, что радіометрическія вращенія представляютъ весьма

сложное явление, зависящее от множества условий. И действительно, еще первыми исследователями радиометрических вращений, из которых особенно выдающимися являются самъ изобрѣтатель радиометра Круксъ <sup>1)</sup> а также Неезенъ <sup>2)</sup>, Цельнеръ <sup>3)</sup> и Прингсгеймъ <sup>4)</sup>, было строго установлено, что вращеніе въ радиометрахъ въ высокой степени зависитъ не только отъ разности температуръ крыльевъ и окружающей ихъ оболочки прибора, но даже отъ разности температуръ обѣихъ сторонъ слюдяныхъ или металлических лепестковъ этихъ крыльевъ.

Затѣмъ Круксъ подмѣтилъ въ явленіи ту особенность, что съ увеличеніемъ степени разрѣженія газа наблюдается сначала возрастаніе быстроты вращенія до нѣкотораго максимума, затѣмъ наступаетъ непрерывное уменьшеніе этой быстроты до полного прекращенія вращеній, послѣ чего снова возникаютъ вращенія, но уже въ обратную сторону. Это наблюденіе позднѣе было подтверждено и другими исследователями, изъ которыхъ назовемъ здѣсь Финкенера <sup>5)</sup> и уже упомянутыхъ выше Цельнера и Прингсгейма. Такимъ образомъ въ радиометрахъ, при одинаковыхъ прочихъ условіяхъ, вращенія крыльевъ претерпѣваютъ инверсію вслѣдствіе измѣненія плотности газа въ приборѣ. Степень разрѣженія газа является, слѣдовательно, вторымъ факторомъ, обусловливающимъ собою характеръ радиометрическихъ вращеній.

Далѣе, было выяснено, что явленіе во многомъ зависитъ отъ физической природы крыльевъ радиометра, ихъ теплопроводности, теплоемкости, поглощательной и испускательной способности, степени гладкости и даже формы. Въ послѣднемъ отношеніи Круксъ и Цельнеръ показали, что въ радиометрахъ съ крыльями въ формѣ полушарій или полуцилиндровъ выпуклая поверхность ихъ всегда испытываетъ большее давленіе, чѣмъ внутренняя, въ отношеніи почти 50:6. Вліяніе же степени гладкости на направленіе вращеній было установлено удивительными опытами Цельнера, который показалъ что радиометрическое крылышко даже съ очень небольшими неровностями на его поверхности можно заставить вращаться

---

<sup>1)</sup> Crookes. Fortschritte der Phys. 32, p. 1496—1514, 33, p. 819—825; 30, p. 802—805; 31, p. 1062—1064; 36, p. 718—725.

<sup>2)</sup> Neesen. Pogg. Ann. 160, p. 143.

<sup>3)</sup> Zöllner. Pogg. Ann. 160, p. 154, 296, 459.

<sup>4)</sup> Pringsheim. Wied. Ann. 18, p. 1.

<sup>5)</sup> Finkener. Pogg. Ann. 158 p. 572.



въ ту или другую сторону, смотря по тому, будемъ ли въ большей мѣрѣ освѣщать его выпуклости, или его вогнутости.

Итакъ, быстрота и направленіе вращенія крыльевъ въ радіометрахъ зависятъ отъ множества условій и въ каждомъ частномъ случаѣ опредѣляются наличностью тѣхъ или иныхъ изъ нихъ. Тѣмъ не менѣе первенствующая роль въ этомъ отношеніи остается за интенсивностью и направленіемъ потока лучистой энергіи, возникающаго въ приборѣ на счетъ неравенства температуръ въ отдѣльных частяхъ его. Эта роль опредѣляется слѣдующимъ закономъ Прингсгейма, который онъ установилъ на основаніи своихъ весьма тщательныхъ опытовъ: *всякій элементъ поверхности, который въ разрывѣ газу испускаетъ или поглощаетъ потокъ лучистой энергіи, испытываетъ при этомъ по направленію своей внутренней нормали давленіе, пропорціонально интенсивности потока.* Этотъ законъ составляетъ столь крупное обобщеніе, что въ огромномъ большинствѣ случаевъ позволяетъ предвидѣть ходъ явленія при измѣненіи тѣхъ или иныхъ условій опыта. Такъ, напримѣръ, опираясь на законъ Прингсгейма, легко предвидѣть, что если взять радіометръ съ слюдяными крыльями, покрытыми съ одной стороны сажей и наклоненными къ оси вращенія подъ угломъ около  $45^\circ$ , то можно заставить крылья его вращаться то зачерненной, то не-зачерненной стороною впередъ. Для этого необходимо произвести въ стеклянной оболочкѣ прибора такое распредѣленіе температуры чтобы или верхняя половина этой оболочки была теплѣе нижней, или, наоборотъ, нижняя теплѣе верхней. Въ обоихъ этихъ случаяхъ законъ Прингсгейма позволяетъ уяснить какъ разницу въ направленіи вращенія крыльевъ, такъ и весьма любопытную инверсію вращеній, если предоставить охлаждаться лучеиспусканіемъ прибору, въ которомъ была предварительно нагрѣта та половина его оболочки, нагрѣваніе которой возбуждаетъ вращеніе крыльевъ зачерненной стороною впередъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ на радіометръ приходится наблюдать, какъ крылья его, начавшія въ началѣ опыта вращаться весьма быстро, постепенно начинаютъ двигаться все медленнѣе и медленнѣе, наконецъ совершенно останавливаются, но вслѣдъ затѣмъ снова начинаютъ вращаться съ постепенною увеличивающеюся скоростью, но только уже въ противоположную сторону.

Но какъ бы ни было велико научное значеніе закона Прингсгейма, всетаки значеніе его только относительное, а не абсолютное. Въ научной литературѣ находится описаніе не малаго количества



наблюденій надъ такими вращеніями въ радіометрахъ, которыя совершенно не могутъ быть объяснены съ точки зрѣнія принципа Прингсгейма. Какъ, на примѣръ, можно объяснить явленіе Нифера <sup>1)</sup> состоящее въ томъ, что при пропусканіи тока черезъ рентгеновскую трубку катодный дискъ ея, если только онъ подвиженъ, приходитъ въ быстрое вращеніе по часовой стрѣлкѣ, если смотрѣть на встрѣчу катоднымъ лучамъ? И замѣчательно, что подобное свойство катоднаго диска повидимому оказывается общимъ для всѣхъ рентгеновыхъ трубокъ. По крайней мѣрѣ Ниферъ нарочно приготовлялъ трубки съ подвижными дисками и во всѣхъ ихъ постоянно наблюдалъ вращеніе послѣднихъ. Такіе случаи вынуждаютъ сдѣлать заключеніе, что комплексъ пондеромоторныхъ силъ, возникающихъ въ процессахъ испусканія или поглощенія лучистой энергіи въ разрѣженномъ газѣ, не исчерпывается тѣми давленіями, къ которымъ относится законъ Прингсгейма. Чтобы сдѣлать понятными эти случаи, приходится допустить, что тѣла, обмѣнивающіяся другъ съ другомъ лучистой энергіей въ разрѣженномъ газѣ, не только стремятся отталкиваться другъ отъ друга, но еще и вращаться, каждое по своему особому направленію и вокругъ своей особой оси. Въ доказательство этого я приведу прежде всего такіе опыты.

Вопросъ, не получаютъ ли въ радіометрѣ его крылья стремленія самостоятельно вращаться по тому или иному направленію, могутъ рѣшить наблюденія надъ вращеніями въ такихъ радіометрахъ, у которыхъ крылья приготовлены изъ совершенно однороднаго матеріала, напр. изъ листочковъ алюминія или слюды, и не зачернены ни съ той, ни съ другой стороны. Еще лучше воспользоваться для этой цѣли радіометромъ съ подвижнымъ кружкомъ вмѣсто крыльевъ. Въ такомъ радіометрѣ можно наблюдать слѣдующія вращенія:

а) если нагрѣвать стѣнки радіометра по всей ихъ поверхности или хотя бы только на какомъ нибудь участкѣ ихъ, то кружокъ получаетъ при этомъ вращеніе *по часовой стрѣлкѣ*, которое повидимому прекращается только тогда, когда температура кружка дѣлается одинаковой съ температурой оболочки;

б) если приборъ, предварительно нагрѣтый до полной одинаковости температуры во всѣхъ его частяхъ заставить охлаждаться на воздухѣ, то кружокъ получаетъ вращеніе *противъ часовой стрѣлки*, пока снова температура его не дѣлается одинаковой съ температурой стѣнокъ прибора;

<sup>1)</sup> Nipher. Phil Mag. (5) 42, p. 123—124.

с) такой же результат получается въ томъ случаѣ, если приборъ, имѣющій температуру комнаты, погружается въ ледъ или какую нибудь охлаждающую смѣсь;

d) если оболочку радіометра довольно сильно и быстро нагрѣть, а затѣмъ оставить приборъ охлаждаться на воздухъ, то вращеніе кружка въ немъ сначала происходитъ по *часовой стрѣлкѣ* потомъ останавливается и послѣ того обращается въ движеніе *противъ часовой стрѣлки*;

e) если нагрѣвать кружокъ въ радіометрѣ, образуя въ немъ сильные катодные лучи работою большого индуктора Румкорфа, то сначала кружокъ вращается *по часовой стрѣлкѣ*, а потомъ вращеніе прекращается и послѣ того обращается въ движеніе *противъ часовой стрѣлки*; въ эту же сторону происходитъ и остаточное вращеніе кружка, которое онъ получаетъ послѣ прекращенія работы индуктора и которое всегда само собой возобновляется, если наклоненіемъ трубки заставить кружокъ остановиться.

Удивительная простота и строгая закономерность въ ходѣ явленія во всемъ рядѣ описанныхъ опытовъ уже невольно наталкиваютъ на мысль, что въ пустотахъ кружковыхъ трубокъ процессъ лучеиспусканія повидимому сопровождается возникновеніемъ въ лучеиспускающемъ тѣлѣ такой пары силъ, которая стремится вращать его *по направленію обратному движенію стрѣлки часовъ*, а процессъ лучепоглощенія—возникновеніемъ пары, вращающей тѣло *по стрѣлкѣ часовъ*. Къ такому же заключенію приводитъ и описанное выше явленіе Нифера. Въ самомъ дѣлѣ, лежащій противъ катоднаго диска въ рентгеновыхъ трубкахъ антикатодъ подѣйствіемъ катодныхъ лучей нагрѣвается, какъ извѣстно, до весьма высокой температуры, а катодъ остается при этомъ мало нагрѣтымъ. Поэтому въ работающихъ рентгеновыхъ трубкахъ антикатодъ служитъ возбудителемъ потока лучистой энергіи, а катодъ—приемникомъ ея. Если поэтому при процессѣ лучеиспусканія или лучепоглощенія дѣйствительно возникаетъ нѣкоторая пара силъ, то при обмѣнѣ энергіи между антикатодомъ и катоднымъ дискомъ послѣдній, если онъ подвиженъ, дѣйствительно долженъ вращаться по *часовой стрѣлкѣ*, какъ это и показываетъ опытъ. Въ виду этого явленіе Нифера можно разсматривать, какъ явленіе одинаковаго порядка съ явленіями, которыя можно наблюдать на радіометрахъ. При такой точкѣ зрѣнія явленіе Нифера можетъ служить доказательствомъ того, что при процессѣ лучеиспусканія и лучепогло-



ченія пары силъ возникаютъ и въ такой пустотѣ, какая свойственна хорошо работающимъ трубкамъ Рентгена.

Слѣдствіе, вытекающее изъ приведенныхъ опытовъ, находится въ удивительномъ согласіи также съ наблюденіями многихъ другихъ изслѣдователей. Разбираясь въ литературѣ по трактуемому вопросу, я нашелъ много указаній на то, что повидимому и другія лица всегда наблюдали вращеніе слюдяного кружка или незачерненныхъ крыльевъ въ радіометрѣ по часовой стрѣлкѣ, когда эти крылья или кружокъ имѣли температуру ниже температуры оболочки, и, наоборотъ, вращеніе противъ часовой стрѣлки при противоположномъ способѣ распредѣленія температуры между частями прибора. По крайней мѣрѣ въ высшей степени обстоятельное изслѣдованіе Цельнера <sup>1)</sup>, иллюстрированное авторомъ большимъ количествомъ чертежей и рисунковъ, не оставляетъ въ читателѣ ни малѣйшихъ сомнѣній относительно тѣхъ направленій, по которымъ происходило вращеніе въ радіометрѣ въ томъ или другомъ его опытѣ. Эти направленія въ рисункахъ Цельнера обозначены стрѣлками. Примѣнительно къ нашей цѣли изъ всѣхъ опытовъ Цельнера самыми замѣчательными оказываются слѣдующіе.

1) Былъ приготовленъ радіометръ, крылышки котораго состояли изъ прозрачныхъ, незачерненныхъ, плоскихъ слюдяныхъ листковъ. Послѣдніе имѣли наклонъ къ горизонту около  $35^\circ$ . Когда такой приборъ выставляли на яркіе солнечные лучи, крылья не получали отъ того ни малѣйшаго вращенія. Тогда для усиленія дѣйствія помѣстили подъ крыльями на близкомъ разстояніи отъ нихъ кружокъ изъ алюминіевой жести. Послѣ этого радіометръ сдѣлался весьма чувствительнымъ, и на солнцѣ крылья его получали весьма быстрое вращеніе *противъ часовой стрѣлки*. Тоже направленіе получалось и тогда, когда стекляную оболочку прибора подвергали охлажденію. При нагрѣваніи же этой оболочки возбуждали вращеніе крыльевъ уже *по часовой стрѣлкѣ*.

2) Для опыта былъ взятъ радіометръ съ прозрачнымъ, незачерненнымъ слюдянымъ кружкомъ вмѣсто крыльевъ. Подъ этимъ кружкомъ были помѣщены крылья изъ незачерненной, алюминіевой жести. Вращеніе кружка въ приборѣ возбуждали или нагрѣваніемъ, или охлажденіемъ его стѣнокъ. При этомъ всегда наблюдалось очень быстрое вращеніе кружка по часовой стрѣлкѣ или противъ часовой стрѣлки въ зависимости отъ того, шелъ ли тепловой потокъ

<sup>1)</sup> Loc. cit.



къ стѣнкамъ прибора или по обратному направленію. Въ первомъ случаѣ вращеніе происходило *противъ часовой стрѣлки*, во второмъ — *по часовой стрѣлкѣ*.

3) Только что описанный приборъ былъ видоизмѣненъ такъ, что подвижный, слюдяной кружокъ съ незачерненными поверхностями былъ помѣщенъ подъ неподвижными крыльями, сдѣланными изъ также незачерненной алюминіевой жести. Съ помощію этого прибора наблюдали совершенно тѣ же явленія, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, когда приборъ подвергали освѣщенію или когда стѣнки его то нагрѣвали, то охлаждали.

4) Радиометръ съ прозрачными слюдяными крыльями, описанный въ первомъ опытѣ, видоизмѣнили такъ, что вмѣсто алюминіеваго кружка помѣстили на его мѣстѣ одинъ оборотъ тонкой платиновой проволоки. При нагрѣваніи этой проволоки токомъ получали быстрое вращеніе крылатки *по часовой стрѣлкѣ*, хотя проволока и нагрѣвалась до температуры только на  $10.6^{\circ}$  С. выше температуры оболочки. На солнечномъ свѣтѣ, напротивъ, крылья получали вращеніе *противъ часовой стрѣлки*.

5) Въ этомъ опытѣ подвижныя части радиометра составляли прозрачный слюдяной кружокъ и крестъ съ алюминіевыми наклонно поставленными крылышками, на которыя съ нижней стороны были наклеены листочки изъ слюды. При освѣщеніи крыльевъ кружокъ получалъ вращеніе *по часовой стрѣлкѣ*. Здѣсь уместно отмѣтить любопытную модификацію послѣдняго опыта, которую онъ получилъ въ изслѣдованіи Прингсгейма. Прингсгеймъ также бралъ радиометръ съ подвижными кружками и крыльями, но у него обѣ эти части прибора были сдѣланы изъ слюды, а крылышки зачернены съ верхней своей стороны. Отбрасывая на крылья пучекъ лучей такъ, чтобы при вращеніи ихъ совѣтъ не подвергалась освѣщенію или зачерненная сторона, или незачерненная, возбуждали вращеніе крыльевъ то въ одномъ направленіи, то въ другомъ, но при этомъ кружокъ *всегда вращался въ одномъ и томъ же направленіи*. Къ сожалѣнію, Прингсгеймъ не нашелъ необходимымъ точнѣе отмѣтить направленіе вращенія кружка и потому остается неизвѣстнымъ, по часовой стрѣлкѣ или противъ ея происходило вращеніе кружка въ этомъ его опытѣ. По аналогіи съ тѣмъ, что приходилось наблюдать Цельнеру, можно заключить, что въ опытѣ Прингсгейма кружокъ вращался по всей вѣроятности *по часовой стрѣлкѣ*.

Обобщая всѣ заключенія, вытекающія изъ приведенныхъ опытовъ Цельнера, приходимъ снова къ тому выводу, что *въ разры-*

сенномъ газъ тѣло, находящееся въ потокѣ лучистой энергіи, необходимо признать испытывающимъ дѣйствіе пары, стремящейся вращать его по часовой стрѣлкѣ, а само лучеиспускающее тѣло—испытывающимъ стремленіе вращаться противъ часовой стрѣлки. И къ такому выводу приводятъ не только опыты Цельнера, но и наблюденія другихъ изслѣдователей. Всѣ эти факты, число которыхъ весьма значительно и можетъ быть найдено въ разросанномъ видѣ въ литературѣ предмета, вполне согласно говорить за то, что при процессѣ лучеиспусканія или лучепоглощенія въ разрѣженномъ газѣ кромѣ давленій, о которыхъ говоритъ законъ Прингсгейма, возникаютъ еще самостоятельныя пары силъ, стремящіяся вращать тѣла лучеиспускающее и лучепоглощающее, каждое по своему особому направленію. Только съ этой точки зрѣнія дѣлается понятнымъ и объяснимымъ многое изъ того, что можно наблюдать въ радіометрахъ, безъ необходимости созданія при этомъ какихъ нибудь гипотезъ. Между тѣмъ къ содѣйствію послѣднихъ изслѣдователи вынуждались обращаться всякій разъ, какъ радіометрическія вращенія совершались повидимому аномально, т. е. явленіе протекало совсѣмъ не въ томъ направленіи, какъ думали и ждали изслѣдователи, что нерѣдко и повергало ихъ въ крайнее изумленіе и огорченіе. Такъ, напримѣръ, подробно изложивъ ходъ явленія, кратко описаннаго мною выше въ опытѣ 4-мъ, и отмѣтивъ странность явленія въ томъ, что нагрѣваемая токомъ платиновая проволока, возбуждаетъ вращеніе крыльевъ по часовой стрѣлкѣ, а будучи нагрѣта солнечными лучами, вращеніе противъ часовой стрѣлки, Цельнеръ буквально дѣлаетъ слѣдующій выводъ: «aus dem zuletzt beschriebenen Versuche geht hervor, dass der galvanische Strom nicht nur durch die von ihm in den Drähten erzeugte Erwärmung auf die Glimmerscheibe (Glimmerflügel?) wirkt, sondern, dass diesem Strome eine spezifische Wirkung auf das umgebende gasförmige Medium zugeschrieben werden muss, welche entgegengesetzt der durch die Temperaturerhöhung erzeugten Wirkung ist. Diese Wirkung könnte durch eine Resorption des umgebenden Gases erklärt werden» <sup>1)</sup>. Изъ предыдущаго видно, насколько необходима гипотеза.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что въ радіометрѣ характеръ вращеній можетъ претерпѣвать модификацію вслѣдствіе стремленія крыльевъ вращаться въ томъ или иномъ направленіи независимо отъ тѣхъ давленій, которыя согласно закону Прингсгейма оказы-

<sup>1)</sup> Zöllner. Pogg. Ann. 160, p. 463.



ваются приложенными къ лепесткамъ крыльевъ, когда они или входятъ въ потокъ лучистой энергіи, или испускаютъ этотъ потокъ. Весьма возможно даже, что именно въ этомъ обстоятельствѣ заключалась истинная причина того, почему въ опытахъ многихъ изслѣдователей подъ вліяніемъ одного и того же источника лучистой энергіи кружокъ или крылатка радіометра по одному направленію получала чрезвычайно быстрое вращеніе, а при измѣненіи условий освѣщенія вращалась въ противоположномъ направленіи только весьма медленно. Въ виду этого теорія радіометрическихъ вращеній не можетъ считаться полной, если она пренебрегаетъ дѣйствіемъ силъ, способныхъ оказать существенное вліяніе на характеръ явленія.

Другой вопросъ, который неизбежно ставится на очередь къ разрѣшенію анализомъ условий возникновенія вращеній въ радіометрѣ, заключается въ слѣдующемъ. Согласно изслѣдованіямъ и опытамъ Крукса, Шустера <sup>1)</sup>, Бертеня и Гарбе <sup>2)</sup> вращенія крыльевъ или кружка въ радіометрѣ слѣдуетъ считать происходящими на счетъ дѣйствія внутреннихъ силъ. Возникаетъ однако же вопросъ, всегда ли эти вращенія возбуждаются только внутренними силами, не оказывается ли иногда радіометръ подъ дѣйствіемъ такихъ силъ, которыя не смотря на полную одинаковость температуры во всѣхъ частяхъ прибора тѣмъ не менѣе вызываютъ вращеніе подвижной системы его? Насколько мнѣ извѣстно, этотъ вопросъ совсѣмъ не разрабатывался въ наукѣ, а между тѣмъ существуютъ факты и наблюденія, которыя ставятъ его на степень вопросовъ большой важности. Мнѣ самому приходилось, напримѣръ, наблюдать слѣдующія не лишеныя интереса, явленія.

Тотъ самый радіометръ съ кружкомъ, который служилъ мнѣ для описанныхъ выше опытовъ, обычно проявлялъ большую чувствительность къ дѣйствію солнечныхъ лучей, и кружокъ въ немъ приходилъ въ весьма быстрое вращеніе. Однако мнѣ неоднократно пришлось наблюдать, что иногда, выставленный на солнце, приборъ совсѣмъ не проявляетъ вращеній, а между тѣмъ въ другіе дни кружокъ въ немъ начинаетъ довольно быстро вращаться и тогда, когда онъ находится подъ защитою экрана. Однажды мнѣ удалось наблюдать быстрое вращеніе кружка въ радіометрѣ, даже когда онъ стоялъ въ глубинѣ комнаты, черезъ окна которой попадали внутрь солнечные лучи. Въ этотъ разъ меня поразило еще

<sup>1)</sup> Schuster. Phil. Trans. 186, II, p. 715—724; Fortschr. der Phys., 33, p. 829.

<sup>2)</sup> Bertin et Garbé. Ann. d. chim. et d. phys. (5) 11, p. 45—72.



болѣе то обстоятельство, что когда я рядомъ съ радіометромъ поставилъ подвижный на острии целлюлоидный кружокъ, верхняя поверхность котораго имѣла на себѣ слой высохшаго густого шеллачного лака, то и этотъ кружокъ также пришелъ во вращеніе по одному направленію съ кружкомъ радіометра. Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ я всегда наблюдалъ вращеніе кружка въ радіометрѣ происходящимъ *противъ стрѣлки часовъ*.

Замѣченное мною явленіе находится въ полномъ согласіи съ еще болѣе удивительными наблюденіями Цельнера. Цѣлымъ рядомъ ученыхъ констатировано, что крылья радіометра не приходятъ во вращеніе отъ луннаго свѣта. Между тѣмъ Цельнеру приходилось наблюдать слѣдующее. Изъ цѣлаго ряда радіометровъ, съ которыми онъ производилъ свои опыты, одинъ имѣлъ устройство, весьма напоминающее обычную форму дифференціального термометра. Въ каждомъ изъ шариковъ такого термометра было помѣщено по одному обороту тонкой проволоки и непосредственно надъ нею крылатка изъ незачерненной слюды, наклонъ лепестковъ въ которой былъ таковъ, что подъ дѣйствіемъ солнечныхъ лучей она вращалась по часовой стрѣлкѣ, такъ что вращеніе противъ часовой стрѣлки было для нея аномальнымъ. На этомъ то радіометрѣ Цельнеру и удалось наблюдать весьма замѣчательное явленіе. «Когда однажды поздно вечеромъ,—пишетъ Цельнеръ <sup>1)</sup>,—я пришелъ въ свою комнату, то прежде чѣмъ была зажжена лампа, подошелъ къ окну, чтобы посмотреть на находящейся между двойными рамами радіометръ. Была ясная лунная ночь и въ то время, какъ всѣ остальные радіометры, согласно ранѣе сдѣланнымъ наблюденіямъ, оставались совершенно неподвижными, крылья этого аппарата вращались хотя и медленно, но непрерывно *въ аномальномъ направленіи*. Это аномальное вращеніе я наблюдалъ съ тѣхъ поръ по ночамъ даже и въ отсутствіи луннаго свѣта въ теченіе четырехъ недѣль и показывалъ его разнымъ моимъ друзьямъ. Также и днемъ при плотно покрытомъ небѣ происходило это вращеніе, тогда какъ при болѣе яркомъ освѣщеніи наступалъ покой, который при освѣщеніи прибора солнцемъ замѣнялся нормальнымъ вращеніемъ».

Какъ мои наблюденія, такъ и наблюденія Цельнера свидѣлствуютъ такимъ образомъ о томъ, что если не всегда, то по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо разсматривать радіометръ подъ дѣйствіемъ еще новаго фактора, который иногда мо-

<sup>1)</sup> Zöllner. Pogg. Ann. 160, p. 463—464.

жесть достигать такой силы, что не только крылья радиометра приходятъ во вращеніе, но можетъ начать вращаться даже легкій кружокъ, находящійся въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи. Замѣчательную особенность этого явленія, какъ видно, составляетъ то, что вращеніе при этомъ происходитъ въ сторону *противъ движенія стрѣлки часовъ*. Совершенно исключительный интересъ, возбуждаемый такимъ явленіемъ, побудилъ меня подвергнуть его болѣе подробному изслѣдованію, которое уже теперь позволяетъ сдѣлать заключенія, хотя самое изслѣдованіе еще далеко не закончено мною. Нижеслѣдующія строки я посвящаю изложенію добытыхъ мною результатовъ изъ этого изслѣдованія.

---

**Дѣйствіе лучистой энергіи на тѣло, находящееся въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи.**

Какъ извѣстно, Круксъ, приступивъ къ изслѣдованію радиометрическихъ явленій, на первыхъ же порахъ остановился на выясненіи того, какимъ образомъ измѣняется характеръ явленія, если газъ подвергать все большому и большому разрѣженію. Изъ опытовъ своихъ Круксъ <sup>1)</sup> установилъ, что всякое нагрѣтое тѣло стремится притягивать къ себѣ другое тѣло, находящееся съ нимъ въ сосѣдствѣ, если только это второе тѣло имѣетъ температуру ниже температуры перваго тѣла, и что это притяженіе, уменьшаясь въ величинѣ по мѣрѣ разрѣженія газа, обнаруживается до тѣхъ поръ, пока разрѣженіе не достигнетъ приблизительно 12 мм. ртутнаго столба. Съ дальнѣйшимъ уменьшеніемъ плотности газа притяженіе замѣняется отталкиваніемъ. Позднѣе Круксъ показалъ, что если производить опыты въ обратномъ направленіи, т. е. уплотнять газъ, то при этомъ обнаруживается возрастаніе силы притяженія.

Изъ этихъ опытовъ Крукса вытекало, что, подобравъ надлежащимъ образомъ размѣры радиометрической крылатки и ея вѣсъ, можно заставить ее вращаться въ атмосферномъ воздухѣ отъ дѣйствія лампы или какого нибудь другого источника лучистой энергіи. Это слѣдствіе дѣйствительно и оправдалъ на опытѣ Крюсъ <sup>2)</sup>. Онъ приготовилъ крылатку съ длинными вѣтвями и большою поверхностью ея лепестковъ, которая была однако же очень легка и весьма подвижна при укрѣпленіи ея на остріи. Такую крылатку

---

<sup>1)</sup> Crookes. loc. cit.

<sup>2)</sup> Krüss. Pogg. Am. 159, p. 332.

Крюссъ привелъ во вращеніе посредствомъ лампы, установленной отъ нея на разстояніи 60 сантиметровъ. Направленіе этого вращенія было таково, что лепестки своею зачерненною поверхностью двигались на встрѣчу лучамъ, идущимъ отъ лампы, какъ это и должно было быть, если въ атмосферномъ воздухѣ нагрѣтое тѣло дѣйствительно стремится притягивать къ себѣ тѣло холодное.

Но со своею мельницею Крюссъ произвелъ опыты при нѣсколько измѣненныхъ условіяхъ, и тогда опыты дали иной результатъ. Исходя изъ того соображенія, что, согласно наблюденіямъ Финкенера <sup>1)</sup>, крылья радіометра получаютъ тѣмъ большую скорость вращенія, чѣмъ ближе отстоятъ отъ стѣнокъ прибора лепестки крыльевъ, Крюссъ помѣстилъ свою мельницу въ домикъ изъ дощечекъ, оставивъ въ ней только одну стѣнку ничѣмъ незакрытой, и при этомъ условіи получилъ быстрое вращеніе мельницы, но уже въ обратномъ направленіи, чѣмъ въ первыхъ опытахъ. Мельница вращалась даже тогда, когда лампу удаляли отъ концовъ ея на разстояніе до 120 сантиметровъ. Отсюда вытекало, что подобно тому, какъ въ обыкновенныхъ радіометрахъ, измѣняя условія объема энергіи между различными частями прибора, можно получать вращенія то въ одномъ направленіи, то въ другомъ, такъ и легкоподвижное тѣло, находящееся въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи, можно поставить въ такія условія распредѣленія лучистой энергіи вблизи его, что будетъ казаться, будто въ однихъ случаяхъ нагрѣтое тѣло оказываетъ на него дѣйствіе въ видѣ притяженія, въ другихъ случаяхъ—въ видѣ отталкиванія.

Къ такому же выводу приводятъ и опыты Неезена <sup>2)</sup>, который также получилъ изъ нихъ результатъ, противорѣчащій положенію Крукса, что нагрѣтое тѣло при атмосферномъ давленіи стремится притягивать къ себѣ тѣло холодное. Для нѣкоторыхъ изъ своихъ опытовъ Неезенъ употреблялъ подвѣшенные на коконовой нити прямоугольники изъ бумаги, снабженные небольшимъ зеркальцомъ для удобства наблюденій за отклоненіями ихъ посредствомъ трубы шкалы. Эти прямоугольники онъ помѣщалъ внутри совершенно глухого ящика, въ которомъ только въ одной стѣнкѣ находилось небольшое стеклянное оконце. Сверху ящика помѣщалась трубка съ крючкомъ, за который зацѣпляется другой конецъ коконовой нити. Въ этой же крышкѣ ящика имѣлось еще приспособленіе, позволяв-

<sup>1)</sup> Finkener loc. cit.

<sup>2)</sup> Neesen. Pogg. Am. 156, p. 144.



шее сдвигать трубку съ подвѣшенной системой по направленію отъ задней стѣнки ящика къ передней, въ которой находилось упомянутое выше оконце.

Производя освѣщеніе подвижной системы прибора керосиновой лампой, которую Неезенъ устанавливалъ то по одну сторону отъ нормали къ зеркальцу, то по другую, онъ получалъ противорѣчивые результаты. Но когда съ помощію линзы онъ сталъ сосредоточивать лучи, идущіе отъ лампы, то на одной, то на другой половинѣ прямоугольника, то послѣдній сталъ получать такіа отклоненія, какъ если-бы лучи производили давленіе на освѣщаемую поверхность. Сдвигая затѣмъ трубку съ подвѣсомъ то къ задней стѣнкѣ ящика, то къ передней и производя измѣреніе величины отклоненія системы, которое она получала въ теченіе трехъ минутъ, Неезенъ нашелъ, что близость системы къ стѣнкѣ ящика несомнѣнно оказываетъ вліяніе на величину отклоненія.

Казалось бы, что въ виду такихъ результатовъ не можетъ быть и рѣчи о томъ, чтобы радіометрическія явленія, происходящія въ атмосферномъ воздухѣ, можно было подчинить какимъ нибудь простымъ законамъ. Какъ видно, эти явленія въ изслѣдованіяхъ упомянутыхъ выше ученыхъ оказались настолько же сложными и зависящими отъ множества условій, какъ и въ обыкновенныхъ радіометрахъ. Но это такъ кажется только съ перваго раза. Даже не вдаваясь въ болѣе подробный анализъ экспериментальной обстановки у Неезена, можно видѣть, что тотъ результатъ, который повидимому меньше всего возбуждаетъ сомнѣніе, именно, что отклоненіе освѣщаемой подвижной системы совершается по направленію какъ бы производимаго лучами давленія, въ дѣйствительности не настолько очевиденъ, чтобы его можно было считать за выраженіе дѣйствительнаго хода явленія. Въ самомъ дѣлѣ, въ своихъ опытахъ въ качествѣ источника лучистой энергіи Неезенъ употреблялъ керосиновую лампу, свѣтъ отъ которой, какъ извѣстно, заключаетъ въ своемъ составѣ большое количество лучей инфракрасныхъ, и помѣщалъ къ тому же эту лампу на небольшомъ разстояніи отъ подвѣшенной системы. Достигающая до системы лучистая энергія, сосредоточиваемая при этомъ еще линзой, очевидно, не могла не производить нагрѣванія воздуха вблизи освѣщаемой поверхности и не вызвать его движенія. Конвекція-же газа въ свою очередь должна была произвести нѣкоторое измѣненіе въ положеніи самой освѣщаемой системы. Такимъ образомъ уже самая постановка опыта въ значительной степени опредѣляла собою тотъ возможный резуль-

татъ, который можно было ожидать получить изъ опытовъ, и Неезенъ правъ, рассматривая конвекцію за главнѣйшую причину наблюдавшихся имъ отклоненій подвижной системы. Такого же взгляда на природу радіометрическихъ явленій въ атмосферномъ воздухѣ придерживается и Круксъ.—Настолько ли однако простъ истинный механизмъ дѣйствія лучистой энергіи на освѣщаемое тѣло, находящееся въ воздухѣ при обыкновенномъ давленіи, какъ объ этомъ можно думать на основаніи опытовъ Неезена или Крукса? Повторивъ въ разное время нѣкоторые изъ опытовъ Неезена, я неоднократно убѣждался въ томъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ отклоненія системы могутъ происходить даже на встрѣчу лучу, т. е. такъ, какъ если бы послѣдній не только не давилъ на освѣщаемую поверхность системы, а, напротивъ, уменьшалъ существующее вблизи ея давленіе газа. Устанавливая лампу на большія и большія разстоянія отъ подвѣшенной системы, я получилъ и другой, весьма важный результатъ, что происходящія при этихъ условіяхъ отклоненія системы возникаютъ не только тогда, когда лучи падаютъ на нее по направленію близкому къ направленію нормали къ освѣщаемой поверхности, но и тогда, когда лучи только скользятъ по этой поверхности, или даже когда до нея достигаютъ только разсѣянные лучи. Въ послѣднихъ двухъ случаяхъ характеръ дѣйствія лучей проявился съ весьма большою опредѣленностію и выразился въ томъ, что *отклоненія системы всегда происходили противъ часовой стрѣлки*, если смотрѣли на систему сверху внизъ.

Въ виду такихъ наблюденій я рѣшилъ подробнѣе изслѣдовать замѣченное мною явленіе и путемъ измѣреній точнѣе опредѣлить, какого рода дѣйствіе со стороны разсѣяннаго свѣта испытываетъ тѣло, находящееся въ воздухѣ при обыкновенномъ давленіи. Съ этою цѣлью мною была придумана слѣдующая экспериментальная обстановка.

Въ качествѣ освѣщаемого тѣла, испытывающаго на себѣ дѣйствіе лучистой энергіи, я взялъ тонкую слюдяную пластинку круглой формы 73 мм. въ діаметрѣ. Въ центрѣ такой пластинки былъ пропущенъ черезъ нее конецъ тонкой алюминиевой проволоки, снабженной двумя плоскими маленькими гайками, которыми пластинка сжималась и закрѣплялась своею поверхностью нормально къ длинѣ проволоки. Другой конецъ проволоки имѣлъ форму крючка, посредствомъ котораго слюдяная пластинка была подвѣшена къ краю зеркала. Послѣднее имѣло въ себѣ три отверстія, расположенныя такъ, что соединяющія ихъ прямыя линіи образо-



вывали равнобедренный треугольникъ съ угломъ при вершинѣ около  $30^{\circ}$ . Черезъ отверстія при основаніи такого треугольника были пропущены маленькіе крючки, съ помощію которыхъ вся система и была подвѣшена на двухъ коконовыхъ нитяхъ.

Чтобы защитить подвѣшенную систему отъ токовъ воздуха, я заключилъ ее въ глухой дубовый ящикъ длиною въ 28 сант., шириной въ 22 сант. и высотой въ 20 сантиметровъ. Слюдяная пластинка занимала въ этомъ ящикѣ центральную часть его. Чтобы лучистая энергія могла дѣйствовать на подвѣшенную систему, три боковыя стороны ящика были закрыты стекломъ. Четвертая боковая сторона ящика была оставлена глухой съ цѣлью защитить подвѣшенную систему отъ лучеиспусканія стѣны, вблизи которой былъ установленъ приборъ.

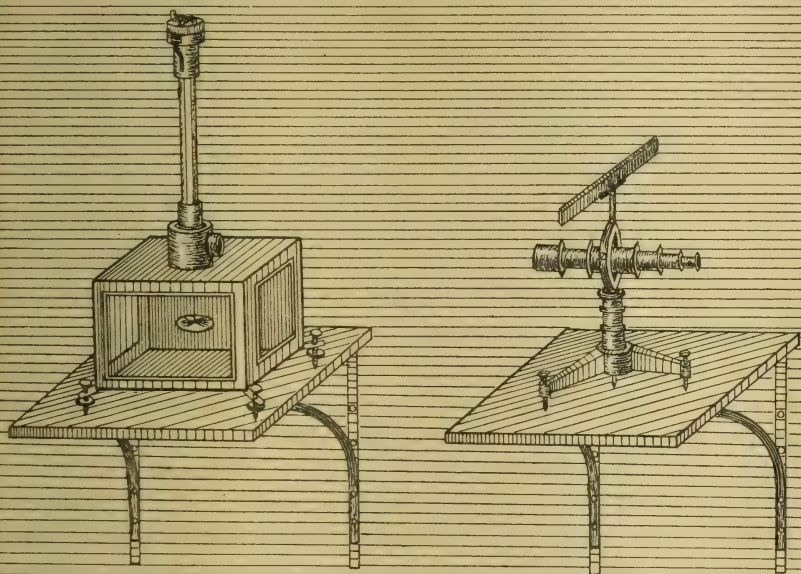
Зеркальце, неразрывно связанное съ слюдяной пластинкой вышеописаннымъ способомъ, выступало надъ крышкой ящика и помещалось внутри металлическаго цоколя, поддерживавшаго стеклянную трубку съ оправами, въ которую были заключены нити подвѣса. Металлическая муфта съ оконцемъ, закрытымъ плоско-параллельнымъ стеклышкомъ, защищала зеркало отъ токовъ наружнаго воздуха. Отсчетная труба со шкалой для наблюденія и измѣренія величины отклоненій подвижной системы находилась отъ зеркала на разстояніи 361 сант., такъ что отклоненіе на 2, 1 дѣленія шкалы соотвѣтствовало повороту на уголъ равный одной минутѣ.

Ящикъ съ заключенной въ него подвижной системой былъ установленъ на полкѣ, неподвижно прикрѣпленной къ обращенной на западъ капитальной стѣнѣ зданія. На такой же полкѣ была установлена и отсчетная труба. Металлическія подставки подъ уравнивательные винты ящика и отсчетной трубы были наглухо закрѣплены въ полкахъ во избѣжаніе случайныхъ перемѣщеній, которыя могли-бы произойти съ ящикомъ или отсчетной трубой во время наблюденій. Коническія углубленія въ этихъ подставкахъ обезпечивали неизмѣнность положенія той или другой части всего прибора.

Съ такими аппаратами, объ относительномъ расположеніи и устройствѣ которыхъ можно составить представленіе между прочимъ и по прилагаемому здѣсь чертежу, я и приступилъ къ выясненію заинтересовавшаго меня явленія. Имѣя въ своихъ рукахъ еще ранѣе сдѣланныя наблюденія, что подвижная система моего прибора испытываетъ довольно замѣтное вліяніе со стороны разсѣянаго дневнаго свѣта, я сталъ производить свои опыты по ночамъ



и по возможности самымъ темнымъ. Опыты заключались въ томъ, что въ опредѣленный моментъ времени производилось быстрое освѣщеніе комнаты, для чего служили газовая люстра, три газовыхъ рожка, укрѣпленныхъ на стѣнахъ комнаты, одна ауэровская горѣлка, переносная эфирно-кислородная горѣлка и, наконецъ, электрическій регуляторъ системы Сименса и Гальске. Комбинируя самымъ разнообразнымъ способомъ источники освѣщенія, я произво-



дилъ посредствомъ трубы со шкалой наблюденія надъ дѣйствіемъ освѣщенія на подвижную систему моего прибора. Такимъ путемъ была обнаружена мною существенная разница въ наступавшихъ во время опыта положеніяхъ равновѣсія подвижной системы, освѣщалась ли комната люстрой, одной ауэровской горѣлкой или какой нибудь другой комбинаціей освѣтительныхъ аппаратовъ. Въ случаѣ мгновеннаго сильнаго освѣщенія комнаты подвижная система получала какъ бы сильный толчекъ, заставлявшій ее закручиваться въ сторону обратную движенію часовой стрѣлки. Вслѣдствіе такого

толчка система получала нѣкоторое отклоненіе, останавливалась, дѣлала обратное движеніе на небольшое число дѣленій шкалы, снова отклонялась, но уже на большій уголъ, чѣмъ въ первое отклоненіе, снова дѣлала обратное движеніе на меньшее, чѣмъ въ первомъ случаѣ, число дѣленій шкалы и, сдѣлавъ нѣсколько подобныхъ колебаній съ постепенно убывающей амплитудой, система получала плавное движеніе до тѣхъ поръ, пока направляющая сила бифиляра не прекращала этого движенія и система не получала вслѣдствіе этого нѣкотораго новаго положенія равновѣсія, которое и сохранялось неизмѣнно, сколько бы времени ни длился самый опытъ. Такимъ образомъ ходъ отклоненій былъ совершенно такой же, какой наблюдалъ Круксъ на своихъ крутильныхъ вѣсахъ, съ помощью которыхъ онъ производилъ свои изслѣдованія надъ радиометрическимъ дѣйствіемъ лучистой энергіи. При употребленіи сильнаго источника свѣта, какъ вольтова дуга, подвижная система моего аппарата получала новое положеніе равновѣсія спустя приблизительно 15—20 минутъ послѣ начала опыта и при этомъ отклонялась отъ своего начальнаго положенія на уголъ, соответствующій 55 — 60 дѣленіямъ шкалы. Если же освѣщеніе производилось только одной ауэровской горѣлкой, то въ отклоненіи системы наблюдалась плавность, движеніе происходило медленно, и только спустя 40—50 минутъ послѣ начала опыта отклоненіе прекращалось, и система оказывалась въ покоѣ на неопредѣленно долгое время. Въ огромномъ большинствѣ случаевъ при такомъ условіи опыта я наблюдалъ отклоненіе системы на 18 дѣленій шкалы.

Если опытъ велся въ обратномъ порядкѣ, т. е. послѣ того, какъ система подъ вліяніемъ освѣщенія заняла свое новое положеніе равновѣсія, освѣщеніе комнаты прекращали, то спустя приблизительно столько же времени, сколько было употреблено системою на то, чтобы получить это отклоненіе, она возвращалась въ свое начальное положеніе равновѣсія.

Ко всему сказанному считаю необходимымъ здѣсь прибавить, что во всѣхъ вышеописанныхъ опытахъ мною было обращено особенное вниманіе на то, чтобы источникъ свѣта не возбуждалъ въ приборѣ конвекціи газа. Поэтому такіе сильные источники свѣта, какъ вольтова дуга или эфирно-кислородная горѣлка, никогда не устанавливались отъ прибора на разстояніе меньше шести метровъ, а когда желали производить наблюденіе надъ дѣйствіемъ только разсѣяннаго свѣта, то подвижную систему даже нарочно затѣняли небольшимъ экраномъ, приготовленнымъ изъ довольно толстой де-

ревянной фанеры, оклеенной съ одной стороны листомъ глянцевитаго бѣлаго картона. Что же касается газовыхъ горѣлокъ на стѣнахъ комнаты, или въ люстрѣ, то благодаря непрозрачной верхней крышкѣ въ ящикѣ прибора свѣтъ отъ горѣлокъ не могъ непосредственно дѣйствовать на подвѣшенную систему. Мною были приняты мѣры къ тому, чтобы и другія горѣлки, именно, горѣлка, служившая для освѣщенія шкалы, и горѣлка съ ауэровскимъ колпачкомъ, служащая въ комнатѣ въ качествѣ столовой лампы, не могли непосредственно посылать къ подвижной системѣ прибора свои лучи. Такимъ образомъ мною была устранена всякая возможность подозрѣвать въ наблюдаемыхъ отклоненіяхъ вліяніе конвекціи, и потому наблюдаемый ходъ явленія необходимо признать обусловленнымъ истинною природою его.

По описанному методу мною были произведены сотни наблюдений. Чтобы дать болѣе конкретное представленіе объ явленіи, я приведу здѣсь два журнала моихъ наблюдений за 20 и 25 числа марта 1902 года, изъ которыхъ первое было произведено въ ночное время, а другое — въ дневное. Внимательно всматриваясь въ эти наблюдения легко замѣтить, во-первыхъ, что какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ отклоненія происходили въ сторону меньшихъ дѣленій шкалы, что въ моей установкѣ соотвѣтствовало закручиванію бифилара въ сторону обратную движенію стрѣлки часовъ; во-вторыхъ, что всякое измѣненіе въ условіяхъ освѣщенія вызываетъ соотвѣтственное перемѣщеніе также и въ подвижной системѣ; въ третьихъ, что эти перемѣщенія сравнительно медленно достигаютъ того конечнаго пункта, въ которомъ движущая сила уничтожается направляющей силой подвѣса; въ четвертыхъ, наконецъ, что движущая сила находится въ зависимости отъ силы освѣщенія. Кромѣ того изъ таблицы первой видно между прочимъ, насколько малое вліяніе на величину отклоненія оказывало то обстоятельство, была ли подвижная система защищена экраномъ отъ непосредственнаго дѣйствія лучей, идущихъ отъ ауэровской горѣлки, или не защищена. Какъ видно, разница въ положеніяхъ системы въ томъ и другомъ случаѣ опредѣляется величиною только 2,5 дѣленій шкалы.

Всѣ факты, добытые мною изъ своихъ опытовъ и наблюдений приводятъ къ заключенію, что *тѣло, подвижное вокругъ вертикальной оси и находящееся въ потокѣ лучистой энергіи, которая такъ или иначе распределена въ атмосферномъ воздухѣ, испытываетъ на себя дѣйствіе пары, стремящейся вращать его по на-*



## 20 марта 1902 года.

Время от- счета.	Отсчетъ.	Условія освѣщенія.	Время от- счета.	Отсчетъ.	Условія освѣщенія.	Время от- счета.	Отсчетъ.	Условія освѣщенія.
9 ч. 0 м. в.	240	Ауэров- ская гор- на разст.	10 ч. 15 м. в.	224	освѣщеніе	11 ч. 30 м. в.	212,5	ауэров- ская гор-
» 5 »	237	715 с. отъ	» 20 «	221,5	одной	» 35 »	212	рълка
» 10 »	235	подв. сист.	» 25 »	220	ауэров- ской гор-	» 40 »	211,5	люстры.
» 15 »	233	прибора;	» 30 »	219	рълкой	» 45 »	211	»
» 20 »	231,5	посл. ватъ-	» 35 »	218,5	люстры.	» 50 »	211	»
» 25 »	230,5	ненъ экра-	» 40 »	218	»	» 55 »	211	Люстра
» 30 »	230	номъ по-	» 45 »	218	»	12 ч. 0 м. н.	214,5	погаше-
» 35 »	230	ставл. на	» 50 »	218	»	» 5 »	219,5	на; при-
» 40 »	230	разстоян.	» 55 »	218	Зажжена	» 10 »	221,5	боръ ватъ-
» 45 »	230	горѣлки.	11 ч. 0 м. в.	216,5	вторая	» 15 »	223	тненъ экра-
» 50 »	228	удаленъ.	» 5 »	216	ауэров- ская гор-	» 20 »	225	номъ.
» 55 »	227,5	»	» 10 »	215	рълка	» 25 »	225,5	»
10 ч. 0 м. в.	227,5	»	» 15 »	215	люстры.	» 30 »	225,5	»
» 5 »	227,5	»	» 20 »	215	»	» 35 »	225,5	»
» 10 »	227,5	Усилено	» 25 »	213,5	Зажжена	—	225,5	»
					третья			

## 25 марта 1902 года.

1 ч. 0 м. д.	247	Горятъ	1 ч. 50 м. д.	191,5	эфиро-	2 ч. 40 м. д.	204,5	эфиро-
» 5 »	227	три	» 55 »	191,5	кислород-	» 45 »	210,5	ной, при-
» 10 »	216	ауэров-	2 ч. 0 м. д.	191	ная гор-	» 50 »	214	боръ ватъ-
» 15 »	206,5	скія гор-	» 5 »	190,5	рълка, по-	» 55 »	215,5	тненъ экра-
» 20 »	200,5	рълки лю-	» 10 »	190	ставлен-	3 ч. 0 м. д.	217	номъ.
» 25 »	195,5	стры, два	» 15 »	189,5	ная на	» 5 »	219	—
» 30 »	193,5	газовыхъ	» 20 »	189	разстоя-	» 10 »	222	—
» 35 »	192,5	рожка и	» 25 »	189	ніи 650 с.	» 15 »	222,5	—
» 40 »	192,5	двѣ пере-	» 30 »	192,5	отъ при-	» 20 »	223	—
» 45 »	192	носныхъ	» 35 »	199	бора.	—	—	—
		горѣлки,			Погаше-			
		изъ кото-			ны всѣ гор-			
		рыхъ			рълки,			
		одна есть			кромѣ			

правленію обратному движенію часовой стрѣлки. Такое явленіе ставитъ вѣтъ всякаго сомнѣнія, что радіометръ ни въ какомъ случаѣ нельзя считать свободнымъ отъ воздѣйствія на него лучистой энергіи, распредѣленной въ окружающемъ его пространствѣ. Это обстоятельство уже до нѣкоторой степени даетъ разгадку тѣмъ страннымъ вращеніямъ крылатокъ радіометра, которыя удалось наблюдать Цельнеру въ ночное время, даже при отсутствіи луннаго свѣта. Но немного ниже я приведу другія, еще болѣе убѣдительныя доказательства того, что подъ вліяніемъ распредѣленной въ атмосферномъ воздухѣ лучистой энергіи могутъ возникнуть непрерывныя вращенія крыльевъ радіометра, и при томъ противъ часовой стрѣлки, даже въ темное ночное время и, наоборотъ, крылья могутъ находиться въ покоѣ подѣ дѣйствіемъ дневнаго свѣта. Эти доказательства можно извлечь изъ тѣхъ наблюденій, которыя я произвелъ надѣ дѣйствіемъ дневнаго разсѣяннаго свѣта на подвижную систему описаннаго выше моего прибора.

**Дѣйствіе разсѣяннаго дневнаго свѣта на тѣло, находящееся въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи.**

Еще въ 1894 году, работая въ теченіе продолжительнаго времени съ квадрантнымъ электрометромъ Томсона, я подмѣтилъ, что стрѣлка прибора нѣсколько измѣняетъ свое положеніе, такъ что удержать на нулѣ шкалы окулярную нить отсчетной трубы нѣтъ никакой возможности. Подозрѣвая возникновеніе въ приборѣ случайныхъ зарядовъ, я сдѣлалъ весьма тщательныя соединенія съ землей всѣхъ металлическихъ частей прибора, и не смотря на то стрѣлка продолжала колебаться. Тогда я сталъ непрерывно слѣдить за измѣненіями положеній стрѣлки и изъ такихъ наблюденій извлекъ указаніе на то, что замѣченныя мною колебанія находятся въ какой то связи съ положеніемъ солнца на небосклонѣ. Разныя неблагоприятно сложившіяся для меня обстоятельства лишили меня возможности тогда же заняться выясненіемъ того, въ чемъ именно заключается эта связь, и я могъ вторично приступить къ своимъ наблюденіямъ только осенью 1898 года, когда рядомъ опытовъ и наблюденій надѣ дневными колебаніями разныхъ легкихъ тѣлъ, подвѣшиваемыхъ на бифиларѣ, я былъ приведенъ къ убѣжденію, что это явленіе вполнѣ общаго характера и имѣетъ связь съ измѣненіями яркости дневнаго освѣщенія. Позднѣйшіе мои опыты и наблюденія дали мнѣ еще болѣе убѣдительныя доказательства того же, и тогда у меня возникла идея установить въ теченіе доста-

точно продолжительнаго времени систематическія наблюденія надъ дѣйствіемъ дневнаго разсѣяннаго свѣта на подвижную систему моего аппарата, описаннаго выше, чтобы такимъ путемъ выяснить, не имѣютъ ли колебанія системы не только суточного, но и годового хода. Послѣ всего того, что мною было констатировано относительно вліянія на подвижную систему различныхъ условій освѣщенія комнаты, въ которой помѣщался приборъ, въ организаціи подобныхъ наблюденій не могло заключаться ничего страннаго. Въ самомъ дѣлѣ, если въ присутствіи дневнаго свѣта зажженная газовая горѣлка возбуждала однако же нѣкоторое отклоненіе подвижной системы, то очевидно, что и измѣненія яркости и состава дневнаго свѣта также должны были такъ или иначе отразиться на колебаніяхъ системы. А такъ какъ эти условія дневнаго освѣщенія находятся въ зависимости частію отъ причинъ періодическаго характера, какъ смѣна дня ночью или смѣна одного времени года другимъ, частію отъ неперіодическихъ причинъ, какъ прохожденіе циклоновъ и проч., то необходимо признать въ силу этого большую измѣнчивость въ составѣ и яркости дневнаго свѣта, а, слѣдовательно, возможную большую измѣнчивость и въ колебаніяхъ подвижной системы.

Исходя изъ этихъ соображеній, я организовалъ свои непрерывныя наблюденія надъ колебаніями подвижной системы описаннаго выше прибора по слѣдующему способу. Приборъ и отсчетная труба къ нему были размѣщены на полкахъ, прикрѣпленныхъ неподвижно къ западной капитальной стѣнѣ зданія такъ, что солнечные лучи, проникающіе въ комнату черезъ три большихъ окна, не могли дѣйствовать непосредственно на подвижную систему прибора. Чтобы одновременно съ отсчетами по шкалѣ располагать также метеорологическими элементами, характеризующими состояніе атмосферы, за моменты отсчетовъ я принялъ 7 час. утра, 1 ч. дня и 9 час. вечера, какъ сроки, въ которые производятся въ Россіи метеорологическія наблюденія. Кромѣ того, вблизи прибора былъ установленъ еще гигрометръ Коппа, отсчеты по которому позволяли судить о температурномъ и гигрометрическомъ состояніяхъ воздуха вблизи подвижной системы.

Наблюденія были начаты съ 1 іюня ст. ст. 1900 года и въ теченіе первыхъ 13 дней производился тщательный контроль пригодности установки приборомъ для продолжительныхъ систематическихъ наблюденій. Такія наблюденія были начаты съ 28 іюня н. ст. и были прерваны лишь 3 января 1903 года вслѣдствіе оказавша-



гося необходимымъ ремонта въ кабинетѣ газовой сѣти трубъ. Помощниками моими по производству этихъ наблюденій состояли наблюдатели метеорологической станціи Ново-Александрійскаго Института А. М. Ивицкій и А. Д. Кирпачъ, за что и считаю для себя пріятнымъ долгомъ выразить имъ здѣсь мою глубокую признательность. Весьма благодаренъ я также Д. Д. Сачуку, за ту любезную помощь, какая была оказана имъ мнѣ опредѣленіемъ направляющей силы подвѣса. Послѣдняя была опредѣлена изъ качаній и найдена въ абсолютной системѣ единицъ равной 347,6 съ среднею погрѣшностью  $\pm 1,9$ . Такимъ образомъ въ этихъ наблюденіяхъ закручиванію подвижной системы прибора на одно дѣленіе шкалы соотвѣтствовало дѣйствіе приложенной къ краю слюдяного кружка пары силъ, изъ которыхъ каждая равна  $666.10^{-5}$  дина.

Наканунѣ того дня, съ котораго были начаты систематическія наблюденія, въ 12 часовъ дня шкала и отсчетная труба были разъ навсегда установлены такъ, что дѣленіе шкалы, совпадавшее съ вертикальной нитью окулярной сѣтки, было 250-ое. Съ тѣхъ поръ въ указанные выше сроки дня, начиная съ 1 іюля нов. ст. были наблюдаемы дѣленія шкалы, заключенныя въ прилагаемыхъ здѣсь таблицахъ.

Первое, что прежде всего бросается въ глаза въ этихъ таблицахъ, это то, что подвижная система аппарата никогда не оставалась въ покоѣ, а постоянно совершала нѣкоторые колебанія. Одни изъ такихъ колебаній носятъ на себѣ характеръ непериодическихъ измѣненій, другіе, напротивъ, явственно обнаруживаютъ періодическій ходъ. Сюда относятся, напримѣръ, всѣ колебанія, которыя наблюдались въ теченіе сутокъ, а также тѣ колебанія, которыя происходили въ связи съ измѣненіями временъ года. Какъ въ суточномъ, такъ и годовомъ ходѣ колебаній обнаруживается всегда одна и та же особенность: ночному времени дня и времени года съ наиболѣе пасмурнымъ состояніемъ неба всегда соотвѣтствуютъ большіе отсчеты, днемъ же или въ мѣсяцы съ наиболѣе яснымъ небомъ—отсчеты наименьшіе. Такимъ образомъ при переходѣ отъ зимняго времени къ лѣтнему, а также при смѣнѣ ночи днемъ явленіе происходило такъ, что подвижная система получала стремленіе вращаться противъ стрѣлки часовъ и при томъ тѣмъ съ большей силой, чѣмъ интенсивнѣе было дневное освѣщеніе. Въ самомъ дѣлѣ только что упомянутая зависимость величины крученій отъ условій освѣщенія выясняется уже суточнымъ ходомъ колебаній подвижной системы. Таблицы показываютъ, что во всѣ тѣ

# Годъ 1900.

Число мѣ- сяца н. ст.	І ю л ь.				Августъ.				Сентябрь.				Октябрь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	241	250	241	244	254	252	245	250	230	243	256	243	230	235	230	232
2	49	45	55	50	44	47	36	42	37	43	30	37	68	42	29	46
3	48	45	50	48	29	48	54	44	54	32	25	37	40	34	32	35
4	41	45	51	46	27	46	50	41	50	37	27	38	31	20	65	39
5	39	34	13	29	32	46	40	39	22	40	34	32	51	31	45	42
6	56	52	50	53	50	45	08	34	30	34	35	33	60	43	21	41
7	46	45	40	44	49	45	55	50	50	40	40	43	55	49	24	43
8	13	41	37	30	46	49	55	50	54	52	47	51	26	28	29	28
9	45	47	69	54	20	34	55	36	34	45	36	38	36	44	24	35
10	46	46	66	53	65	54	60	60	35	40	40	38	21	35	25	27
11	47	45	58	50	50	65	29	48	32	42	44	39	16	10	17	14
12	49	50	52	50	87	49	47	40	25	45	41	37	75	46	70	64
13	46	50	57	51	70	55	54	60	35	41	21	32	60	42	28	43
14	41	50	60	50	32	45	45	41	26	37	38	34	63	37	37	46
15	44	52	40	45	27	52	55	45	33	44	37	38	32	30	46	36
16	37	50	34	40	27	51	59	46	21	47	39	36	40	47	55	47
17	25	46	40	37	48	49	60	52	71	45	33	50	56	40	60	52
18	47	54	20	40	40	50	65	52	68	41	29	46	65	54	60	60
19	41	53	67	54	24	50	68	47	62	43	30	44	76	51	52	60
20	20	52	65	46	33	52	79	55	39	30	29	33	72	52	61	62
21	42	53	45	47	45	45	59	50	30	41	34	35	65	61	65	64
22	32	46	60	46	59	46	75	60	62	42	26	43	65	56	61	61
23	25	22	31	26	44	46	38	43	62	44	27	44	65	30	59	51
24	30	42	35	36	42	44	50	45	24	30	30	28	70	51	63	58
25	35	50	56	47	41	51	51	48	49	34	30	38	50	50	67	56
26	40	50	56	49	40	40	50	43	25	34	73	44	56	41	75	57
27	38	56	76	57	66	49	31	49	50	45	20	38	51	38	67	52
28	37	51	40	43	30	45	27	34	55	25	32	37	71	29	78	59
29	30	56	41	42	41	35	33	36	28	44	34	35	94	32	57	61
30	21	50	26	32	38	50	52	47	70	38	33	47	65	64	84	71
31	26	50	40	39	31	50	56	46	—	—	—	—	50	59	65	58
Средн.	238	248	247	244	243	248	250	247	242	240	235	239	254	241	250	248

# Годъ 1900 и 1901.

Число мѣ- сяца н. ст.	Ноябрь.				Декабрь.				Январь.				Февраль.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. у.	Сред- нее.
1	272	262	271	268	261	285	265	270	255	243	252	250	256	233	258	249
2	84	56	66	69	57	59	67	61	54	39	58	50	43	47	49	46
3	61	37	65	54	60	29	59	49	50	51	62	54	83	47	46	59
4	55	64	66	65	74	31	306	70	48	45	55	49	50	34	45	43
5	61	62	63	62	71	74	34	60	45	44	51	47	51	47	60	53
6	65	65	62	64	49	50	53	51	46	43	47	45	50	30	67	49
7	64	37	65	55	49	52	55	52	40	44	48	44	69	60	77	69
8	64	48	63	58	53	39	54	49	50	42	45	46	73	66	59	66
9	67	59	70	65	65	51	62	59	47	34	49	43	59	39	64	54
10	71	50	64	62	46	51	63	47	43	35	45	41	79	37	80	65
11	68	56	66	63	51	40	72	54	50	34	67	50	54	30	72	52
12	60	55	68	61	55	46	62	54	40	33	42	38	44	32	54	43
13	70	65	63	66	55	55	62	57	38	40	45	41	52	30	57	46
14	66	70	78	71	65	61	51	59	41	44	47	44	50	29	49	43
15	67	60	54	60	59	64	56	60	47	45	48	47	50	29	48	42
16	62	44	71	59	69	56	59	61	44	45	49	46	53	30	52	45
17	65	56	69	63	54	52	71	59	46	39	50	45	55	26	48	43
18	70	50	72	64	65	60	60	62	50	46	51	49	46	29	46	40
19	76	67	65	69	52	50	68	57	45	52	57	51	45	40	55	47
20	72	72	65	71	66	46	59	54	54	46	49	50	49	41	50	47
21	75	75	72	74	57	49	61	56	60	69	40	56	50	40	55	48
22	70	68	61	66	58	39	57	51	48	50	50	49	46	35	50	44
23	67	51	70	63	52	57	63	57	60	47	50	52	69	43	57	56
24	79	76	65	73	49	45	47	47	52	55	64	57	35	23	60	39
25	69	68	76	71	46	54	58	53	65	50	52	56	39	28	49	39
26	65	64	66	65	58	45	57	53	59	74	52	62	32	39	44	38
27	61	64	69	65	56	43	54	51	52	52	74	59	40	26	57	41
28	63	64	67	65	56	49	60	55	65	90	46	64	53	20	49	41
29	56	37	58	50	60	46	54	53	60	46	56	54	—	—	—	—
30	56	47	65	56	49	50	65	55	63	39	46	49	—	—	—	—
31	—	—	—	—	60	48	53	54	67	35	38	47	—	—	—	—
Средн.	267	258	267	264	257	250	260	256	251	247	251	250	252	236	256	248



Годъ 1901.

Число мѣ- сяца н. ст.	Мартъ.				Апрѣль.				Май.				Іюнь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. в.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	243	245	249	246	250	232	258	247	218	250	282	250	250	249	266	255
2	50	32	52	45	44	42	46	44	26	42	67	45	52	52	79	61
3	54	34	55	48	54	26	69	49	13	54	62	43	51	53	84	63
4	45	59	51	52	77	26	54	52	02	46	74	41	34	51	78	54
5	55	55	57	56	90	59	85	78	192	51	303	49	47	42	87	59
6	68	65	53	62	56	55	80	64	179	50	88	39	62	62	29	51
7	60	45	63	56	50	54	53	52	65	53	71	63	41	36	34	37
8	60	57	55	57	56	32	62	50	53	41	49	48	42	50	52	48
9	55	40	58	51	61	40	48	50	52	32	52	45	43	47	58	49
10	50	55	54	53	65	50	75	63	51	39	65	52	45	48	54	49
11	55	43	63	54	81	53	80	71	59	49	65	55	26	48	44	39
12	64	50	50	55	69	40	86	65	66	39	64	56	33	45	55	44
13	55	50	64	56	82	72	88	81	49	65	27	47	23	35	53	37
14	54	56	58	56	31	41	36	36	30	53	51	45	55	43	44	47
15	55	39	55	50	02	49	69	40	28	37	57	41	47	42	45	45
16	65	29	50	48	65	62	57	61	30	34	38	34	37	42	56	45
17	63	53	60	59	65	65	80	70	49	31	64	48	69	51	30	50
18	68	44	80	64	67	55	69	64	47	45	50	47	25	42	57	41
19	63	34	60	52	60	58	68	62	35	35	47	39	41	53	56	50
20	64	43	53	53	60	57	68	62	43	39	35	39	48	48	48	48
21	68	70	57	65	70	70	82	74	40	35	25	33	54	55	60	56
22	65	67	60	64	69	52	80	67	49	43	55	49	49	50	60	53
23	60	54	56	57	64	55	75	65	32	44	58	45	48	49	57	51
24	57	47	54	53	80	57	96	78	38	45	46	43	46	49	65	53
25	56	30	70	52	76	66	90	77	43	44	48	45	43	46	56	48
26	56	36	78	47	90	75	81	82	43	42	54	46	71	34	60	55
27	49	40	49	46	80	58	72	70	39	45	52	45	51	40	55	49
28	50	30	64	48	65	55	86	69	48	42	62	51	70	35	52	52
29	59	53	52	55	75	50	95	73	52	54	74	60	61	41	57	53
30	50	27	50	42	87	62	90	80	78	46	69	64	27	50	59	45
31	56	25	50	44	—	—	—	—	77	48	64	63	—	—	—	—
Средн.	257	245	256	253	265	252	273	263	240	244	259	247	246	246	256	250

# Годъ 1901.

Число мѣ- сяца н. ст.	Іюль.				Августъ.				Сентябрь.				Октябрь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	244	247	252	248	264	252	264	260	260	266	260	262	237	239	229	235
2	57	31	26	38	65	50	59	58	63	53	68	61	94	35	22	60
3	73	52	58	61	44	46	47	46	55	56	65	59	63	38	29	43
4	52	49	55	52	66	55	43	55	71	52	75	66	79	35	29	48
5	52	38	40	43	65	55	54	58	64	64	62	63	62	43	34	46
6	28	34	34	32	66	50	55	57	64	72	64	67	62	46	49	52
7	31	40	45	39	72	35	77	61	64	65	51	60	72	60	57	63
8	23	33	52	36	85	40	36	54	64	64	62	63	60	66	15	47
9	26	44	49	40	83	35	58	59	60	61	65	62	57	53	25	45
10	70	50	62	61	44	61	64	56	64	65	65	65	50	46	51	49
11	67	40	57	55	47	65	69	60	64	57	55	59	52	64	55	57
12	38	54	60	51	64	61	53	59	52	61	55	56	59	64	58	60
13	43	38	66	49	70	60	66	65	50	43	54	49	55	59	56	57
14	68	44	60	57	47	58	70	58	51	57	53	54	55	46	53	51
15	33	50	62	48	47	60	66	58	51	46	44	47	49	36	63	49
16	24	53	45	41	45	60	61	55	37	50	48	45	75	49	66	63
17	49	42	59	50	48	56	66	57	22	40	36	33	77	76	68	74
18	62	53	66	60	81	53	81	72	60	49	44	51	79	72	92	81
19	54	51	60	55	74	54	72	67	43	36	45	41	304	97	72	91
20	36	52	50	46	59	37	60	52	75	39	40	51	79	83	96	86
21	38	53	70	54	83	18	65	55	81	38	37	52	304	38	64	69
22	48	52	73	58	70	58	63	64	60	39	38	46	78	30	68	59
23	43	58	57	53	44	57	63	55	49	39	39	42	78	79	92	83
24	47	49	67	54	323	48	52	74	75	39	30	48	80	55	82	72
25	49	59	32	47	59	57	68	61	80	39	27	49	89	56	83	76
26	49	49	54	51	57	50	65	57	82	39	35	52	300	32	99	77
27	46	31	48	42	28	35	64	42	88	42	34	55	71	56	86	71
28	48	55	67	57	90	55	52	66	65	36	31	44	70	43	78	64
29	40	65	62	56	72	30	71	58	85	39	27	51	69	42	73	61
30	44	58	54	53	47	74	66	62	88	39	30	52	63	64	75	67
31	58	50	61	56	63	70	66	66	—	—	—	—	70	65	82	72
Средн.	246	248	255	250	264	251	262	259	263	250	248	254	271	254	261	262

Годъ 1901 и 1902.

Число мѣ- сяца н. ст.	Ноябрь.				Декабрь.				Январь.				Февраль.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	266	273	278	272	265	307	259	277	276	244	254	258	260	262	250	257
2	73	60	72	68	63	244	62	56	62	63	66	60	61	62	64	62
3	79	73	84	79	63	62	54	60	63	62	71	65	61	50	57	56
4	84	62	72	73	61	64	60	62	84	306	57	82	57	32	51	47
5	78	39	72	63	69	70	59	66	70	57	85	71	60	48	46	51
6	78	44	70	64	68	65	79	71	83	52	56	64	55	24	49	43
7	68	63	58	63	72	62	57	64	57	49	69	58	55	53	57	55
8	88	62	90	80	64	62	59	62	59	48	56	54	58	48	49	52
9	57	39	67	54	65	61	58	61	64	71	58	64	60	41	56	52
10	84	37	80	67	75	80	57	71	67	81	58	69	57	54	51	54
11	73	75	59	69	72	82	57	70	70	72	49	64	56	62	53	57
12	60	55	60	58	69	54	53	59	61	66	56	61	57	64	59	60
13	71	38	72	60	61	62	55	59	71	57	58	62	64	51	63	59
14	53	46	65	55	63	67	62	64	68	68	86	74	51	36	60	49
15	55	55	66	59	74	61	70	68	78	43	59	60	61	50	48	53
16	62	51	61	58	313	55	55	74	98	56	44	66	52	26	46	41
17	74	63	96	78	68	57	59	61	50	36	49	45	49	48	45	47
18	64	49	66	60	64	67	52	61	52	54	47	51	51	40	49	47
19	69	60	317	82	60	41	56	52	56	47	53	52	52	51	49	51
20	59	51	56	55	62	68	57	62	60	73	56	63	51	28	51	43
21	55	56	64	58	66	44	57	56	49	31	47	42	53	26	61	47
22	70	51	63	61	68	72	60	67	57	30	47	45	57	22	50	43
23	58	56	71	62	64	71	61	65	58	60	51	56	52	23	73	49
24	68	60	59	62	67	72	56	65	57	62	57	59	46	22	48	39
25	69	76	90	78	69	47	56	57	69	30	58	52	47	43	49	46
26	89	49	50	63	66	68	56	63	76	56	50	61	54	42	46	47
27	58	60	49	56	62	62	74	66	59	49	52	53	55	51	48	51
28	70	94	56	73	82	89	55	75	62	26	75	54	52	44	44	47
29	57	56	53	55	67	64	87	73	58	51	46	52	—	—	—	—
30	66	57	47	57	314	57	53	75	51	34	51	45	—	—	—	—
31	—	—	—	—	65	67	65	66	55	58	51	55	—	—	—	—
Средн.	269	257	269	265	270	265	260	265	265	255	257	259	255	243	253	250



# Годъ 1902.

Число мѣ- сяца н. ст.	Мартъ.				Апрѣль.				Май.				Іюнь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. у.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	256	258	249	254	242	243	239	241	248	224	236	236	242	235	258	245
2	256	252	251	253	54	49	40	48	26	25	36	29	198	18	68	28
3	61	55	47	54	42	33	41	39	17	23	38	26	35	42	28	35
4	60	63	46	56	46	51	43	47	24	28	41	31	02	46	69	39
5	57	52	52	54	53	31	39	41	32	31	31	31	48	45	10	34
6	53	36	49	46	44	27	57	42	33	35	46	38	27	45	18	30
7	63	30	67	53	60	47	76	61	41	33	40	38	17	36	19	24
8	40	41	51	44	80	36	41	52	30	39	44	38	20	56	20	32
9	74	48	44	55	40	26	39	35	37	34	42	38	06	43	58	36
10	44	51	45	47	40	24	38	34	41	44	36	40	14	44	50	36
11	49	30	50	43	48	37	48	44	18	38	48	35	44	42	51	42
12	48	50	51	50	44	36	46	42	21	41	48	37	18	42	192	18
13	53	23	45	49	51	42	61	51	46	43	56	48	27	48	53	42
14	47	21	42	37	56	48	38	47	50	37	61	49	10	45	47	34
15	40	21	40	34	50	45	65	53	60	53	22	45	39	42	33	38
16	36	20	42	33	70	45	52	56	19	47	63	43	30	38	57	42
17	39	35	30	35	64	66	44	58	46	35	44	42	60	32	41	44
18	41	44	38	41	44	30	38	62	40	45	53	46	40	08	19	22
19	44	44	40	43	41	40	45	42	57	46	68	57	27	46	46	40
20	47	21	48	39	46	27	64	46	54	34	60	49	34	40	39	38
21	50	23	45	39	58	30	75	54	51	40	46	46	47	45	45	46
22	50	23	65	46	60	54	56	58	24	42	50	39	38	48	50	45
23	70	22	67	53	39	30	48	39	22	41	45	36	34	42	36	37
24	59	52	60	57	47	38	62	49	34	33	55	41	58	46	45	50
25	64	56	61	60	59	41	52	50	37	32	42	37	43	50	45	46
26	80	32	92	68	40	41	50	44	37	38	46	40	42	45	65	51
27	83	43	41	56	198	25	186	03	31	34	42	36	42	46	47	45
28	51	40	67	53	182	38	67	29	22	40	41	34	39	48	52	46
29	66	60	39	55	50	23	43	39	29	39	47	38	38	49	62	50
30	54	52	40	49	32	24	52	36	36	39	44	40	41	40	70	50
31	62	55	40	52	—	—	—	—	37	43	56	45	—	—	—	—
Средн.	255	240	250	248	246	240	248	245	235	237	246	240	232	242	243	239

# Годъ 1902.

Число мѣ- сяца н. ст.	Іюль.				Августъ.				Сентябрь.				Октябрь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Сред- нее.
1	234	243	247	241	226	238	256	240	250	225	229	235	267	236	281	261
2	32	44	20	32	38	46	46	43	25	31	30	29	63	60	195	39
3	22	35	14	24	30	38	44	37	52	25	40	39	01	64	44	36
4	26	40	61	43	43	44	54	47	48	20	25	31	46	34	52	44
5	38	41	34	38	33	40	41	38	51	17	26	31	70	21	73	55
6	32	41	55	43	23	42	59	41	55	29	31	38	60	44	51	52
7	32	45	41	39	35	44	50	43	62	18	73	51	53	52	49	51
8	26	42	34	34	36	42	55	44	55	46	43	48	50	46	60	52
9	30	45	34	36	35	51	19	35	45	15	22	27	63	54	67	61
10	32	42	35	36	33	43	40	39	44	30	22	32	62	30	53	48
11	35	41	35	37	29	40	21	30	56	18	22	32	57	50	45	51
12	28	45	52	42	51	45	51	49	15	26	15	19	54	56	51	54
13	33	40	56	43	39	42	39	40	10	13	57	27	55	41	56	51
14	37	45	40	41	37	42	45	41	46	52	70	56	74	34	84	64
15	11	48	60	40	26	32	45	34	48	21	20	30	83	69	87	80
16	29	47	65	47	15	30	32	27	19	13	16	16	71	30	60	54
17	33	43	47	41	28	40	36	35	11	27	15	18	58	52	46	52
18	30	40	48	39	34	40	41	38	08	34	20	21	55	54	48	52
19	40	44	41	42	27	36	34	32	33	33	31	32	56	40	71	56
20	32	40	43	38	27	32	28	29	27	21	21	23	81	48	86	72
21	26	45	51	41	23	27	47	32	19	39	28	29	61	69	82	71
22	24	40	63	42	50	27	45	41	33	32	22	29	61	51	72	61
23	34	43	50	42	56	31	38	42	38	27	08	24	63	45	52	53
24	30	45	21	32	42	34	48	41	26	37	27	30	57	17	52	42
25	36	43	48	42	52	32	38	41	30	20	22	24	55	20	60	45
26	35	44	51	43	29	34	40	34	40	14	45	33	60	55	63	59
27	21	40	41	34	26	28	36	30	53	10	46	36	67	43	69	60
28	28	30	10	23	26	23	30	26	44	30	41	38	70	47	46	54
29	33	40	56	43	39	24	34	32	24	18	53	32	50	52	44	49
30	26	40	42	36	55	28	36	40	60	45	56	54	50	53	55	53
31	35	43	35	38	50	35	30	38	—	—	—	—	60	61	67	63
Средн.	230	242	243	238	235	236	241	237	238	227	233	232	259	246	259	255

мѣсяцы года, когда восходъ солнца надъ горизонтомъ происходилъ позже 7 час. утра, всегда почти, за исключеніемъ немногихъ особыхъ случаевъ, наблюдались большія дѣленія шкалы, чѣмъ въ 1 часъ дня, между тѣмъ въ лѣтніе мѣсяцы, когда въ 7 час. утра

## Годъ 1902.

Число мѣ- сяца н. ст.	Ноябрь.				Декабрь.				Число мѣся- ца нов. ст.	Ноябрь.				Декабрь.			
	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Средн.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Средн.		7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. в.	Средн.	7 ч. у.	1 ч. д.	9 ч. у.	Средн.
1	252	244	276	257	227	226	227	227	16	245	244	233	241	218	212	218	216
2	70	55	47	57	30	31	29	30	17	39	15	33	29	21	22	12	18
3	52	25	48	42	34	33	27	31	18	37	17	32	29	14	14	19	16
4	51	50	44	48	33	30	28	30	19	40	14	30	28	22	23	27	24
5	48	20	44	37	30	19	28	26	20	33	12	27	24	31	27	31	30
6	52	19	47	39	29	29	27	28	21	30	30	31	30	30	30	28	29
7	56	15	71	47	27	26	28	27	22	28	14	38	27	35	35	30	33
8	61	33	40	45	29	20	25	25	23	37	13	29	30	36	38	32	36
9	41	15	35	30	29	22	27	26	24	29	14	28	24	53	13	23	30
10	40	40	38	39	22	21	24	22	25	31	19	27	26	36	35	27	33
11	44	44	40	43	26	17	32	25	26	30	26	33	30	35	16	21	24
12	46	45	39	43	25	19	25	23	27	40	29	39	36	25	31	23	26
13	47	25	41	38	24	16	25	22	28	44	30	28	34	31	36	50	39
14	44	18	64	42	20	13	25	29	29	31	38	24	31	30	27	47	35
15	42	43	44	43	19	13	21	18	30	35	30	38	34	25	22	36	28
									31	—	—	—	—	34	30	36	37
Сред.	—	—	—	—	—	—	—	—		243	228	240	237	229	224	227	227

солнце находилось уже довольно высоко надъ горизонтомъ, система успѣвала къ этому моменту закрутиться настолько, что 7-часовой отсчетъ получался меньше отсчета, сдѣланнаго въ 1 часъ дня. Исключеніе изъ этого правила составляли только тѣ случаи, когда особенно благоприятное состояніе неба возбуждало перемѣщеніе максимума крученія на послѣполуденное время.

Ту же связь можно обнаружить и изъ годовыхъ колебаній. Если именно, съ одной стороны, взять изъ таблицъ среднія положенія системы по мѣсяцамъ, а, съ другой стороны, принять за



характеристику условий освѣщенія состояніе неба, опредѣляемое величиною облачности, или числом пасмурныхъ дней въ мѣсяцѣ, то сопоставленіе этихъ чиселъ ясно обнаруживаетъ, что измѣняемость всѣхъ трехъ явленій заключаетъ въ себѣ весьма много общихъ чертъ. Для доказательства выпиcываю здѣсь эти числа.

	Іюль.	Августъ.	Сентябрь.	Октябрь.	Ноябрь.	Декабрь.	Январь.	Февраль.	Мартъ.	Апрѣль.	Май.	Іюнь.	Іюль.	Августъ.	Сент ябрь.
Число пасм. дней. .	14	10	13	22	27	22	22	10	27	18	16	23	14	19	12
Положеніе системы.	244	247	239	248	264	256	250	248	253	263	247	250	250	259	254
Облачность . . . .	6,8	5,5	6,8	8,7	9,7	8,9	8,3	7,2	9,4	8,0	7,8	8,8	7,2	8,0	5,7
	Октябрь.	Ноябрь.	Декабрь.	Январь.	Февраль.	Мартъ.	Апрѣль.	Май.	Іюнь.	Іюль.	Августъ.	Сентябрь.	Октябрь.	Ноябрь.	Декабрь.
Число пасм. дней .	9	20	20	17	16	18	14	17	15	15	13	10	25	14	22
Положеніе системы.	262	265	265	259	250	248	245	240	239	238	237	232	255	237	227
Облачность . . . .	6,2	8,3	8,6	8,1	7,7	7,6	7,5	7,8	6,8	7,8	7,4	6,3	8,7	6,9	8,2

Но самое наглядное доказательство существованія связи между колебаніями подвижной системы и условиями освѣщенія можно извлечь изъ графическаго изображенія измѣняемости во времени положеній системы и величины облачности. Прилагаемая діаграмма выражаетъ собою эту измѣняемость. На ней мною нанесены три пары кривыхъ линій, изъ которыхъ верхняя пара выражаетъ собою измѣняемость облачности суточную (ломаная кривая) и по десятидневіямъ (плавная кривая), средняя пара относится къ положеніямъ подвижной системы, вычисленнымъ подобнымъ же способомъ, какъ и для облачности и, наконецъ, послѣдняя пара относится къ высотѣ барометра. Я нашелъ полезнымъ нанести на діаграмму послѣднюю пару кривыхъ въ виду того, что неперіодическія измѣненія облачности, какъ извѣстно, главнымъ образомъ зависятъ отъ происходящихъ въ атмосферѣ пертурбацій, а потому ходъ измѣненій облачности находится въ большой зависимости отъ хода измѣненій барометрическаго давленія. И дѣйствительно, сравнивая другъ съ другомъ на діаграммѣ ходъ плавныхъ кривыхъ для облачности

и для барометра нельзя не замѣтить, что повышенію кривой барометра, вообще говоря, соотвѣтствуетъ пониженіе кривой облачности и, наоборотъ, пониженію барометра соотвѣтствуетъ увеличеніе облачности.

Но если измѣняемости облачности и барометра оказываются такимъ образомъ въ связи другъ съ другомъ, а колебанія подвижной системы въ свою очередь оказываются, какъ это было показано выше, въ связи съ измѣненіями интенсивности дневного освѣщенія, то очевидно, что въ ходѣ всѣхъ трехъ кривыхъ, изображенныхъ на діаграммѣ, должны проявиться нѣкоторыя общія черты. И дѣйствительно, діаграмма наглядно показываетъ, что ходу кривой для облачности въ существенныхъ чертахъ присущи тѣ же особенности, какъ и для кривой, выражающей измѣняемость положенія подвижной системы, съ тою только особенностію, что послѣдняя кривая въ своихъ изгибахъ нѣсколько отстаетъ отъ соотвѣтственныхъ изгибовъ кривой для облачности. Поэтому максимумы и минимумы этихъ кривыхъ, вообще говоря, наступаютъ не въ одно и то же время. Если же сравнивать кривую для барометра съ кривой положеній подвижной системы, то въ ходѣ ихъ легко можно подмѣтить противоположность, потому что увеличенію барометра на второй изъ сравниваемыхъ кривыхъ соотвѣтствуетъ пониженіе и, наоборотъ, пониженіямъ барометра соотвѣтствуютъ повышенія второй кривой. При этомъ здѣсь снова проявляется несовпаденіе временъ наступленія максимумовъ съ минимумами, такъ что одна кривая, слѣдовательно, идетъ нѣсколько впереди другой.

Итакъ, то обстоятельство, что констатированныя моими продолжительными наблюденіями колебанія подвижной системы находятся въ самой тѣсной связи съ условіями ея освѣщенія, слѣдуетъ признать выясненнымъ въ достаточной степени. А такъ какъ условія освѣщенія въ свою очередь находятся въ зависимости отъ условій распредѣленія лучистой энергіи во внѣшнемъ пространствѣ, т. е. въ самой атмосферѣ, то вслѣдствіе этого нельзя не признать колебанія подвижной системы за выразителей распредѣленной въ атмосферѣ радіаціи, ея интенсивности и состава. Въ виду этого приборамъ на подобіе того, съ которымъ я производилъ свои наблюденія, можно дать названіе индикаторовъ радіаціи.

Считаю необходимымъ отмѣтить здѣсь, что колебанія подвижной системы индикатора могутъ служить и въ качествѣ одной изъ характеристикъ климатическихъ особенностей мѣстности. Такъ, на-

примѣръ, зная только то, что колебанія системы находятся въ связи съ условіями освѣщенія и что закручиваніе системы въ сторону малыхъ дѣленій шкалы происходитъ при условіяхъ наиболѣе благоприятнаго освѣщенія, дѣлая обзоръ на вышеприведенной діаграммѣ всѣхъ изгибовъ плавной кривой, можно было бы заключить, что въ Новой Александріи однимъ изъ самыхъ лучшихъ временъ года служить время близкое къ осеннему равноденствію, что въ слѣдъ за нимъ наступаетъ самое мрачное время въ году, продолжающееся приблизительно до января, что вторымъ періодомъ тяжелой, мрачной, пасмурной погоды служатъ мѣсяцы мартъ и апрѣль, за которыми наступаетъ сравнительно благоприятная погода въ маѣ, а за нимъ періодъ пасмурныхъ лѣтнихъ дней. Такая характеристика особенностей климата Новой Александріи была бы вполнѣ правильна, ибо, принимая во вниманіе метеорологическій матеріалъ относительно состоянія въ году небосклона, количества пасмурныхъ и ясныхъ дней, количества выпадающихъ осадковъ и проч., нельзя было бы дать для этой мѣстности кокой нибудь иной характеристики кромѣ той, которая дана на основаніи діаграммы. Мнѣ кажется, что приведеннымъ примѣромъ въ достаточной степени выясняется научное значеніе наблюденій по индикатору радіаціи, и потому нельзя не пожелать, чтобы на организацію подобныхъ наблюденій было обращено вниманіе метеорологическими Обсерваторіями.

Возвращаясь теперь къ основному предмету настоящаго изслѣдованія, я полагаю, что мои наблюденія по индикатору радіаціи даютъ разгадку многимъ страннымъ явленіямъ, которыя приходилось наблюдать разнымъ ученымъ на радіометрахъ. Мнѣ кажется, что они выясняютъ между прочимъ причину и тѣхъ вращеній, которыя наблюдалъ въ ночное время Цельнеръ, или вращеній, которыя удалось наблюдать мнѣ. Изъ моихъ наблюденій видно, что подвижная система индикатора получала иногда огромное дневное колебаніе. Такъ, на примѣръ, 5-го и 6-го чиселъ мая нов. ст. 1901 года колебанія достигли величины 111 и 109 дѣленій шкалы. Съ другой стороны, наблюденія показали, что максимумъ закручиванія подвижной системы индикатора иногда перемѣщался на ночное время. Такихъ примѣровъ въ приведенныхъ выше таблицахъ можно найти большое число. Не удивительно поэтому, что радіометръ вслѣдствіе указанной причины можетъ получить вращеніе даже и въ ночное время и при томъ въ такой обстановкѣ, которая исключаетъ всякую возможность объясненія такихъ вращеній



обычными радиометрическими дѣйствіями лучистой энергіи. Правильность такой точки зрѣнія оправдывается между прочимъ тѣмъ обстоятельствомъ, что направленіе этихъ вращеній всегда происходило въ сторону противъ стрѣлки часовъ, а всѣ тѣ движенія, которыя получали въ моихъ опытахъ легкоподвижныя тѣла, находясь въ пространствѣ съ тѣмъ или инымъ распредѣленіемъ въ немъ лучистой энергіи, всегда приводились къ вращенію какъ разъ именно по такому направленію.

### Общія заключенія.

Подведемъ теперь итоги всему тому, что непосредственно вытекаетъ изъ опытовъ и наблюденій, сообщенныхъ въ настоящемъ изслѣдованіи. Въ порядкѣ послѣдовательнаго изложенія предмета такіе итоги составляютъ слѣдующіе выводы:

а) при нарушеніи равномерности въ распредѣленіи температуры между отдѣльными частями радиометра всякій элементъ поверхности, который или воспринимаетъ, или испускаетъ лучистую энергію, испытываетъ при этомъ давленіе, заставляющее его отталкиваться отъ находящихся вблизи его другихъ элементовъ поверхности;

б) кромѣ этихъ давленій въ возникающемъ при вышеизложенномъ условіи потокѣ лучистой энергіи, подвижная система радиометра испытываетъ на себѣ еще дѣйствіе такой пары, которая, при условіи подвижности системы вокругъ вертикальной оси стремится произвести вращеніе ея по стрѣлкѣ часовъ, если она поглощаетъ лучистую энергію, и противъ стрѣлки часовъ, если она испускаетъ ее;

с) въ случаѣ равномернаго распредѣленія температуры внутри радиометра подвижная система въ немъ все таки испытываетъ на себѣ дѣйствіе нѣкоторой пары, но возникновеніе такой пары необходимо относить уже къ общимъ условіямъ распредѣленія лучистой энергіи во всемъ внѣшнемъ пространствѣ, окружающемъ приборъ;

д) направленіе этой пары таково, что она стремится вращать подвижную систему по направленію, обратному движенію стрѣлки часовъ;

е) возникновеніе такой пары обнаруживается также въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи, хотя бы распредѣленіе лучистой энергіи и было только разсѣяннымъ;

f) наблюденія по индикатору радіаціи даютъ весьма цѣнный матеріалъ, позволяющій судить объ измѣненіяхъ въ распредѣленіи лучистой энергіи въ атмосферѣ, которыя происходятъ вслѣдствіе всѣхъ физико-динамическихъ измѣненій, претерпѣваемыхъ въ метеорологическихъ процессахъ массою атмосфернаго воздуха съ заключающеюся въ немъ массою водяного пара.

Таковы тѣ главнѣйшіе результаты, которые мнѣ удалось получить изъ своихъ опытовъ и наблюденій. Какъ видно, этими опытами устанавливается замѣчательный фактъ, что совершающійся въ пространствѣ, заполненномъ сгущеннымъ или разрѣженнымъ воздухомъ, процессъ распредѣленія лучистой энергіи сопровождается возникновеніемъ нѣкоторыхъ пондеромоторныхъ силъ. Считаю преждевременнымъ останавливаться на томъ, какимъ способомъ можно было бы объяснить такое явленіе. Весьма возможно, что при болѣе детальномъ изслѣдованіи и употребленіи болѣе совершенныхъ методовъ, чѣмъ какими я пользовался до сихъ поръ, явленіе это окажется не настолько простымъ, какъ оно кажется съ перваго раза. Поэтому всестороннее изученіе этого явленія должно предшествовать попыткѣ дать ему то или иное объясненіе. Къ какимъ заключеніямъ приведетъ такое детальное изслѣдованіе и какіе новые факты могутъ быть установлены такимъ способомъ, — этимъ вопросамъ мною будетъ посвящена особая статья.

---

## Sur le mouvement du corps plongé dans le flux de l'énergie radiante.

Par N. P. Myškin.

Les expériences de l'auteur en concordance avec celles de MM. Crookes, Zöllner, Pringsheim, Neesen démontrent que la différence de température des diverses parties d'un radiomètre fait éprouver chaque élément de surface quelconque de cet appareil la force de répulsion avec les parties les plus approchées et l'action d'un couple; le sens de ce dernier est celui du mouvement des aiguilles d'une montre pour le système mobile radiométrique s'il absorbe l'énergie radiante étant contraire pour le système rayonnant.

Les observations de l'auteur lui ont démontré encore que la température étant constante dans tout l'intérieur du radiomètre le système mobile (un disque de mica suspendu d'un bifilaire) éprouve tout de même l'action d'un couple dans le sens contraire au mouvement des aiguilles d'une montre; l'existence de ce couple est constatée dans le cas de la lumière diffuse artificielle ou du jour et sous la pression atmosphérique; son intensité varie avec l'intensité de la lumière diffuse et peut donner d'après les observations de l'auteur durant deux ans les précieuses indications sur la radiation solaire.

---



## О внутреннемъ треніи льда.

Б. П. Вейяберга.

### Г Л А В А I.

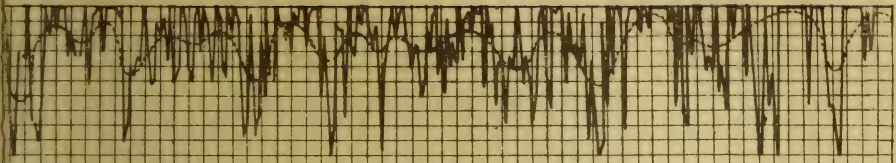
#### Обзоръ работъ по внутреннему тренію твердыхъ тѣлъ.

Заинтересовавшись вопросомъ о численномъ опредѣленіи коэффиціента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ, я веду съ 1903 опыты въ этомъ направленіи. Начавъ съ изученія такихъ тѣлъ, какъ металлы,—тѣлъ, которые представляютъ собою совокупность разнообразно ориентированныхъ небольшихъ кристалловъ,—я перешелъ затѣмъ къ изслѣдованію тѣлъ правильного кристаллическаго строенія и въ качествѣ перваго объекта выбралъ ледъ ввиду возможности полученія однородныхъ кусковъ настолько большой величины, что къ нимъ можно было примѣнять тѣ же методы, которыми я пользовался при изслѣдованіи металловъ. Приступая теперь къ обработкѣ своихъ наблюденій, я выдѣлилъ въ особую группу всѣ опыты надъ льдомъ,—отчасти по той причинѣ, что ледъ даетъ явленіе внутренняго тренія въ болѣе отчетливой формѣ, чѣмъ другія изученныя мною тѣла, отчасти ввиду того интереса, который представляетъ численное значеніе коэффиціента внутренняго тренія льда для разсмотрѣнія съ *физической точки зрѣнія* движенія льда въ ледникахъ.

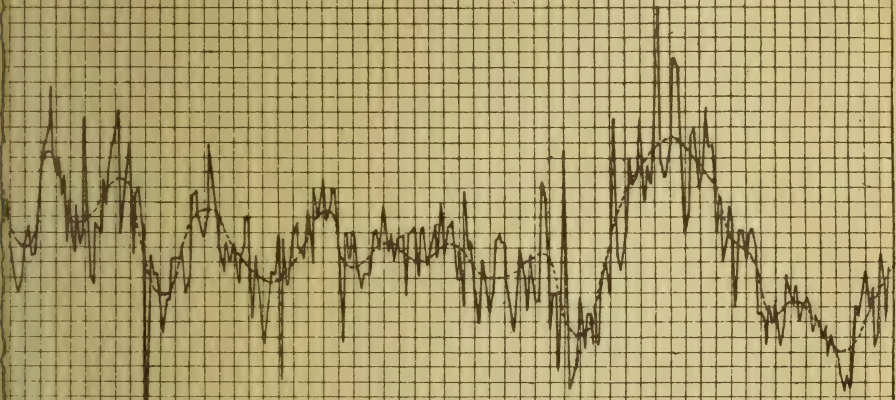
Изложеніе относящихся сюда опытовъ и соображеній и составляетъ предметъ настоящей работы. Этому изложенію я считаю необходимымъ предпослать обзоръ всѣхъ извѣстныхъ мнѣ количественныхъ опредѣленій коэффиціента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ.

Жирныя цифры въ скобкахъ обозначаютъ номера упоминаемыхъ работъ въ спискѣ, помѣщенномъ въ концѣ этой главы (стр. 217—224).

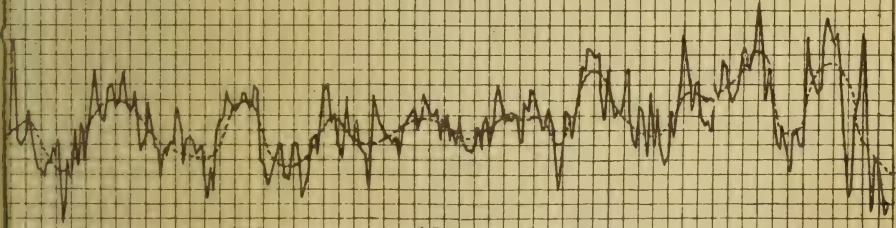
§ 1. Точки зрѣнія на силы внутренняго тренія въ твердыхъ тѣлахъ. Различаютъ два рода силъ, проявляющихся при измѣненіи формы тѣлъ: силы упругія, зависящія отъ величины деформациі, и силы



о с т и



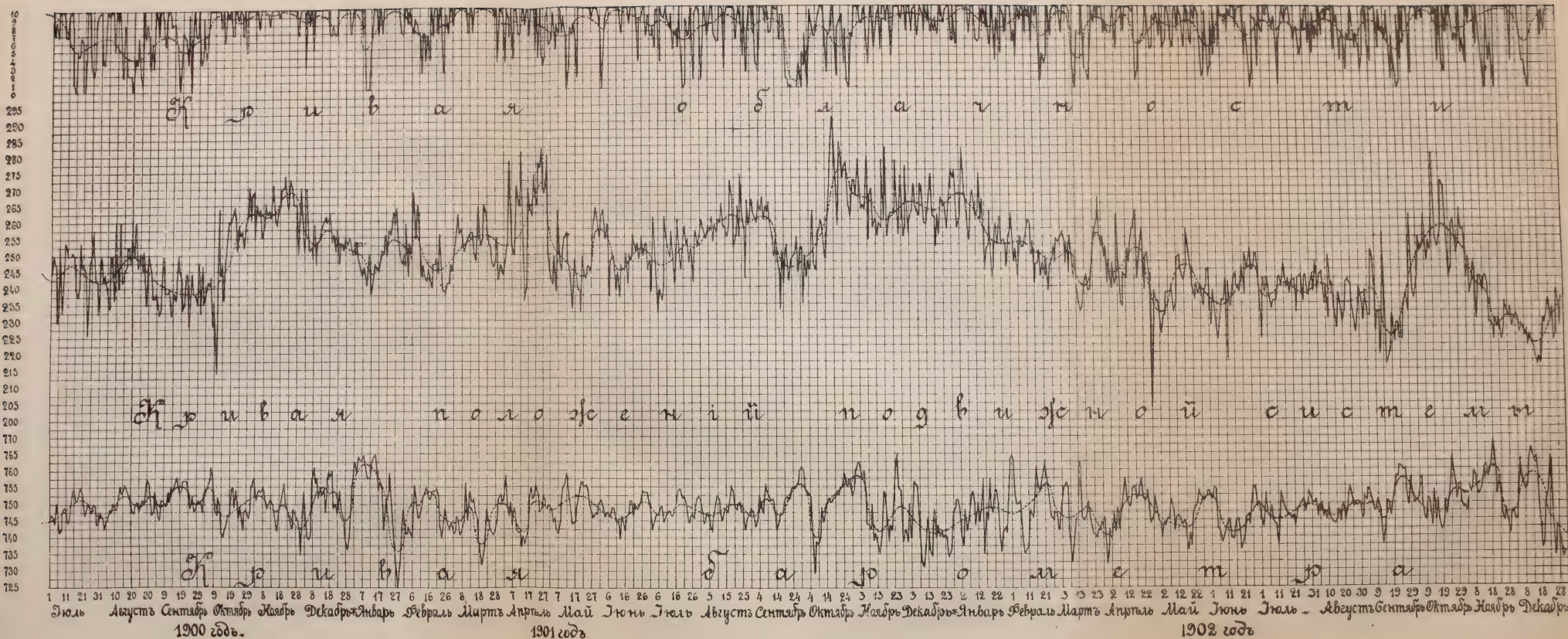
н о й с и с т е м н



е т ю а

3 23 2 12 22 2 12 22 1 11 21 1 11 21 31 10 20 30 9 19 29 9 19 29 8 18 28 8 18 28  
 отъ Апрель Май Июнь Июль - Августъ Сентябрь Октябрь Ноябрь Декабрь  
 1902 годъ







внутренняго тренія, зависящія отъ быстроты измѣненія деформации съ теченіемъ времени. Если для опредѣленности говорить о деформации сдвига, то силы упругія,  $F_0$ , и силы внутренняго тренія,  $F_t$ , выражаются соотвѣтственно формулами

$$F_0 = N S \alpha \dots \dots \dots (1)$$

$$F_t = \eta S \frac{d\alpha}{dt} = \eta S \alpha', \dots \dots \dots (2)$$

гдѣ  $S$ —площадь сдвигаемаго слоя,  $\alpha$ —уголъ сдвига,  $t$ —время,  $N$ —модуль сдвига матерьяла и  $\eta$ —коэффициентъ внутренняго тренія.

Въ упругихъ твердыхъ <sup>1)</sup> тѣлахъ допускаютъ обыкновенно существованіе только силъ перваго рода, въ жидкостяхъ и газахъ—только силъ втораго рода. При деформацияхъ же пластичныхъ твердыхъ тѣлъ зачастую говорятъ и о силахъ упругихъ, и о силахъ внутренняго тренія, но различные авторы, изучавшіе—на опытѣ или теоретически—относящіеся сюда явленія, далеко не согласно смотрятъ, какъ на самый вопросъ о сосуществованіи тѣхъ и другихъ силъ, такъ и на вопросъ о пріемахъ ихъ разграниченія.

Такъ, напр., О. Мейеръ (1), Вильямъ Томсонъ (2 и 4, р. 794), Фохтъ (8, 9 и 10) и многіе другіе допускаютъ существованіе силъ внутренняго тренія наряду съ силами упругими даже въ предѣлахъ совершенной упругости тѣла и, слѣд., принимаютъ, что сила  $f$  сопротивленія матерьяла сдвигу  $\alpha$ , рассчитанная на 1 поверхности сдвигаемаго слоя, выражается формулою

$$f = \frac{F}{S} = N \alpha + \eta \alpha' \dots \dots \dots (3)$$

Максвеллъ же (3) и другіе послѣдователи «релаксаціонной» теоріи внутренняго тренія считаютъ, что сила сопротивленія матерьяла, пропорціональная величинѣ деформации въ начальный моментъ, не остается постоянною, но что она *при постоянной деформации* падаетъ съ теченіемъ времени до нуля по закону

$$f = f_0 e^{-\frac{t}{T}}, \dots \dots \dots (4)$$

гдѣ  $f_0$ —начальное значеніе силы, а  $T$ —промежутокъ времени,

<sup>1)</sup> Понятіе о твердомъ тѣлѣ мы беремъ въ его житейскомъ смыслѣ, понимая подъ твердымъ тѣломъ такое, форма котораго трудно измѣняема. Дать строгое опредѣленіе этому понятію нельзя, такъ какъ оно характеризуетъ типъ, а не классъ тѣлъ,—сравни. Rapp. Congr. Intern. de Phys. 1, р. 449—451. 1901.

который Максвелль называл *временем* или *модулем релаксации*. Такой закон «релаксации» (разслабления) матерьяла вытекает из предположенія, что *при постоянной быстротѣ возрастанія деформации* быстрота измѣненія силы выражается не уравненіемъ

$$\frac{df}{dt} = N \alpha', \dots \dots \dots (5)$$

которое вытекало бы изъ (1), а уравненіемъ

$$\frac{df}{dt} = N \alpha' - \frac{f}{T} \dots \dots \dots (6)$$

Для тѣлъ, абсолютно упругихъ,  $T$  безконечно велико; для жидкостей—очень мало. Максвелль предполагаетъ, что для нѣкоторыхъ тѣлъ  $T$  не является постоянною величиною, а нѣкоторою функціею, возрастающею съ уменьшеніемъ  $f$ .

Изъ формулы (6) вытекаетъ, что законъ измѣненія силы съ теченіемъ времени при постоянной быстротѣ деформации будетъ <sup>2)</sup>

$$f = f_0 e^{-\frac{t}{T}} + N T \alpha' \left( 1 - e^{-\frac{t}{T}} \right) \dots \dots \dots (7)$$

Отсюда Максвелль заключаетъ, что коэффициентъ внутренняго тренія, соотвѣтствующій тому стаціонарному состоянію, которое окончательно установится, и опредѣляемый формулою (2), долженъ быть связанъ съ модулемъ сдвига и временемъ релаксации соотношеніемъ

$$\eta = N T \dots \dots \dots (8)$$

Уравненіе (6) относится къ однородной деформации сдвига. Бѣтчеръ (5), Натансонъ (15) и Заремба (16 и 17) предложили аналогичныя уравненія для общаго случая деформации тѣла трехъ измѣреній, причемъ послѣдніе два автора приняли въ расчетъ также возможность релаксации силъ сопротивленія измѣненію объема <sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Максвелль не даетъ въ явномъ видѣ множителя при  $e^{-\frac{t}{T}}$ .

<sup>3)</sup> Главнымъ отличіемъ взглядовъ Зарембы отъ взглядовъ Натансона является то, что первый вводитъ для силъ, вызываемыхъ измѣненіями объема, время релаксации, отличное отъ времени релаксации для силъ, вызываемыхъ измѣненіями формы.

Полемика между ними, какъ по этому вопросу, такъ и по отношенію къ нѣкоторымъ неточностямъ въ мемуарѣ Натансона, настолько растянулась (см. Bull. Acad. de Crac. 1903, p. 85—92, 286—283, 283—311, 403—422, 614—621,

Шведовъ (7), развивая и обобщая теорію Максвелля, допустилъ, что явленіе релаксаціи выступаетъ на сцену только тогда, когда уголъ сдвига превысилъ нѣкоторую величину  $\lambda$ , и что убываетъ съ теченіемъ времени только избытокъ силы сопротивленія тѣла надъ силою  $N\lambda$ , соответствующею этой предѣльной деформаціи. По этой теоріи,—если преобразовать формулы автора и ввести въ нихъ тѣ же обозначенія, что здѣсь,—вмѣсто уравненій (4), (6), (7) и (8) должно, при  $\alpha > \lambda$ , быть

$$f = N\lambda + (f_0 - N\lambda)e^{-\frac{t}{T}}, \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{df}{dt} = N\alpha' - \frac{f - N\lambda}{T}, \dots \dots \dots (10)$$

$$f = f_0 e^{-\frac{t}{T}} + (NT\alpha' + N\lambda) \left( 1 - e^{-\frac{t}{T}} \right), \dots \dots (11)$$

$$\eta = NT + \frac{N\lambda}{\alpha'}, \dots \dots \dots (12)$$

Съ релаксаціонной точки зрѣнія, вводящей непосредственное вліяніе времени и исключаящей силы внутренняго тренія, какъ особый видъ силъ, процессъ увеличенія деформаціи влечетъ за собою, съ одной стороны, увеличеніе—вслѣдствіе самаго роста деформаціи—силы, оказываемой тѣломъ, а, съ другой стороны, уменьшеніе этой силы вслѣдствіе расслабленія съ теченіемъ времени матерьяла тѣла. При постоянствѣ быстроты деформаціи должно въ концѣ концовъ наступить равновѣсіе между приростомъ силы за нѣкоторый промежутокъ времени отъ увеличенія деформаціи за это время и между убылью силы за то же время отъ релаксаціи,—и, слѣд., величина внѣшней силы, поддерживающей такое равномерное движеніе, и равной ей силы сопротивленія тѣла должна асимптотически приближаться къ нѣкоторому предѣльному значенію. Въ случаѣ же постоянства внѣшней силы убыль силы сопротивленія отъ релаксаціи за нѣкоторое время должна возмѣщаться равнымъ приростомъ силы, который можетъ произойти только за счетъ возрастанія деформаціи за то же время. При постоянной внѣшней силѣ деформація должна, слѣд., непрерывно расти съ теченіемъ времени, причемъ, такъ какъ быстрота релаксаціи уменьшается съ теченіемъ времени, то быстрота увеличенія деформаціи

767—787. 1904, р. 1—22, 97—103, 103—113), что Краковская Академія постановила наконецъ не печатать больше въ своихъ запискахъ ни одной статьи, относящейся къ этой полемикѣ.



должна быть сначала большою, а затѣмъ уменьшаться, стремясь асимптотически къ нѣкоторой постоянной величинѣ.

При такой точкѣ зрѣнія понятіе о коэффициентѣ внутренняго тренія примѣнимо только къ такимъ стаціонарнымъ предѣльнымъ состояніямъ, когда при постоянной быстротѣ деформаци достигнута постоянная сила сопротивленія или при постоянной вѣшной силѣ достигнута постоянная быстрота деформаци,—и опредѣленіе этого коэффициента, соотвѣтственно формулѣ (2), будетъ такое:

*Опредѣленіе I.* Коэффициентъ внутренняго тренія есть отношенная къ 1 поверхности сдвигаемаго слоя и къ 1 угловой скорости сдвига *полная* сила сопротивленія *при установившемся, стаціонарномъ движеніи*.

При такой точкѣ зрѣнія коэффициентъ внутренняго тренія является постоянною, характеризующею свойства даннаго матерьяла при той или другой быстротѣ его деформированія. Эта постоянная можетъ не зависѣть отъ быстроты деформаци, какъ это слѣдуетъ изъ формулы (8), если законъ релаксаци будетъ выражаться формулою (4); можетъ быть линейною функціею «медленности» деформаци—по формулѣ (12), если для даннаго матерьяла имѣетъ мѣсто законъ релаксаци (9), и можетъ, вообще говоря, быть любой функціею отъ быстроты деформаци. Указать форму этой функціи можетъ только опытъ, и она должна обуславливаться формою закона релаксаци.

Замѣчу, что наблюденія Шведова (7, р. 358) надъ полупроцентнымъ растворомъ желатины подтверждаютъ примѣнимость къ нему формулы (9), а наблюденія его (7, р. 46) надъ однопроцентнымъ растворомъ желатины подтверждаютъ выражаемую формулою (12) линейную зависимость коэффициента внутренняго тренія отъ медленности деформаци. Многочисленные же наблюденія Рейгера (13) надъ быстротою исчезновенія временнаго двупреломленія въ кави-фоли и желатинѣ (чистыхъ и съ примѣсами) согласуются <sup>4)</sup> съ формулою (4). То же отчасти даютъ аналогичныя наблюденія

<sup>4)</sup> Изъ 4 не подчиняющихся «допущенію Максвелла» рядовъ наблюденій надъ просушенною желатиною (13, р. 36—37) три ряда оказываются выражаемыми формулою Шведова (9). Дѣйствительно, допуская, что для этихъ четырехъ рядовъ окончательныя разности фазъ были бы равны 0.65, 0.44, 0.17, и 0.07 получаемъ для  $T$  вѣсто рядовъ явно возрастающихъ значеній—350, 360, 540, 650, 1000; 240, 310, 420, 570, 580, 1300, 2200; 100, 120, 210, 230; 280, 120, 140, 170, 190, 200, 290—ряды болѣе близкихъ къ постоянству значеній 200, 180, 280 180, 270; 150, 190, 200, 260, 470, 500; 80, 80, 130, 120, 110; 100, 110, 120, 130, 110, 120: не уничтожилось возрастаніе значеній  $T$  только для второго ряда.

(е Метца <sup>5)</sup>) надъ копаловымъ лакомъ (19, р. 55 и 92). Приблизительная же независимость коэффициента внутренняго тренія вара отъ быстроты деформации, вытекающая изъ наблюдений Обермайера (6, р. 673 и 677) и Траутона и Эндрюса (18, р. 351), также говоритъ въ пользу формулы (4), являющейся, въ сущности, частнымъ случаемъ болѣе общей формулы (9).

Въ типичныхъ же твердыхъ тѣлахъ, насколько я могу судить по немногочисленнымъ опубликованнымъ даннымъ <sup>6)</sup> и по своимъ наблюденіямъ, явленія сложнѣе,—въ особенности, въ первое время послѣ приложенія или удаленія силы, приведенія въ движеніе съ постоянною скоростью или остановки.

Иное опредѣленіе коэффициента внутренняго тренія, соотвѣтственно формулѣ (3), вытекаетъ изъ точки зрѣнія, признающей осуществленіе особыхъ силъ упругости и особыхъ силъ внутренняго тренія, а именно:

*Опредѣленіе II.* Коэффициентъ внутренняго тренія есть отнесенная къ 1 поверхности сдвигаемаго слоя и къ 1 угловой скорости сдвига та *часть* силы, которая зависитъ не отъ величины деформации, а отъ быстроты ея измѣненія съ теченіемъ времени.

Коэффициентъ этотъ при такомъ опредѣленіи является также физическою постоянною даннаго матерьяла и притомъ постоянною, не зависящею—по крайней мѣрѣ, въ первомъ приближеніи—отъ быстроты деформации. Замѣчу, что выводимыя изъ формулы (3) слѣдствія относительно затуханія крутильныхъ колебаній не всѣ и не во всѣхъ случаяхъ оправдываются опытомъ.

---

<sup>5)</sup> Г. Г. Де Метцъ любезно сообщилъ мнѣ для серій II—IV полученные имъ значенія разностей фазъ  $\Delta$  (въ его книжкѣ даны лишь вычисленные по нимъ значенія  $T$ ). Если принять для серій II и IV (серія I и III даютъ значенія  $T$ , близкія къ постоянству) за окончательныя разности 0·3 и 0·35, то для  $T$  вмѣсто рядовъ возрастающихъ значеній 35·1, 40·7, 41·5, 43·9, 43·6, 44·0, 3·2, 49·1, 55·2 и 37·1, 39·7, 45·1, 43·2, 44·3, 47·1, 49·6, 48·7 получаются ряды гораздо болѣе постоянныхъ значеній, а именно 33·8, 39·2, 39·5, 39·3, 39·2, 39·2, 38·4, 42·5, 42·5 и 35·6, 37·7, 42·5, 40·1, 40·4, 41·9, 42·7, 36·4.

<sup>6)</sup> Такъ, напр.; Буассъ («Sur les courbes de deformation des fils. Deuxième partie. Chap. VI. Ann. fac. sc. de Toulouse. (2) 2, p. 431—466. 1900) рассматриваетъ два сосуществующихъ вида «разсѣянія силы»: *déperdition lente* и *déperdition rapide*, причемъ второе происходитъ преимущественно въ началѣ процесса. Траутонъ и Рэнкинъ («On the Stretching and Torsion of Lead Wire beyond the Elastic Limit» Phil. Mag. (6) 8, p. 538—566. 1904) находятъ законъ, очень хорошо выражающій ихъ наблюденія, но непригодный и для очень малыхъ, и для очень большихъ значеній  $t$ .

Наконецъ, авторы, не придерживающіеся ни той, ни другой точки зрѣнія, пользуются въ своихъ вычисленіяхъ обыкновенно также, какъ и релаксационисты, формулою (2), но безъ ограниченія, входящаго въ опредѣленіе I, и, слѣд., для нихъ имѣетъ силу

*Опредѣленіе III.* Коэффициентъ внутренняго тренія есть отнесенная къ 1 поверхности сдвигаемаго слоя и къ 1 угловой скорости сдвига *полная* сила сопротивленія тѣла въ *данный моментъ* процесса его деформированія.

Этотъ коэффициентъ въ такомъ случаѣ характеризуетъ свойства изучаемаго матерьяла по отношенію къ той или другой стадіи происходящаго съ нимъ процесса.

Численныя значенія коэффициента внутренняго тренія, вычисляемыя на основаніи опредѣленій II и III, должны быть меньше, чѣмъ значенія, соответствующія опредѣленію I, такъ какъ при опредѣленіи II въ расчетъ принимается только часть всей силы сопротивленія, а при опредѣленіи III—вычисленіе коэффициента внутренняго тренія основывается либо на большей быстротѣ деформации, либо на меньшей силѣ, чѣмъ тѣ, которыя относятся къ предѣльному стаціонарному состоянію.

Наконецъ Менажэ (11 и 12), проводя аналогію съ коэффициентомъ вѣшняго тренія, придаетъ совершенно своеобразное содержаніе понятію о коэффициентѣ внутренняго тренія твердыхъ матерьяловъ и понимаетъ подъ нимъ тангенсъ угла, связаннаго нѣкоторою линейною зависимостью съ угломъ наклона къ направленію силы тѣхъ плоскостей, по которымъ происходитъ смѣщеніе слоевъ при сжатіи и растяженіи съ остаточною деформациею.

§ 2. Методы опредѣленія коэффициента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ. Если придерживаться релаксационной точки зрѣнія, которая нѣ представляетъ болѣе общую и глубокою, чѣмъ другія, то пригодными для непосредственныхъ опредѣленій коэффициента внутренняго тренія могутъ быть всѣ тѣ и только тѣ явленія, при которыхъ тѣло подвергается непрерывнымъ измѣненіямъ формы настолько долго, что можно въ концѣ считать процессъ достаточно приблизившимся къ стаціонарности. Для косвенныхъ же опредѣленій годится всякій процессъ, при которомъ форма тѣла или сила, оказываемая тѣломъ, подвергаются измѣненіямъ съ теченіемъ времени: изъ хода процесса можно опредѣлить законъ релаксаци, а отсюда вычислить видъ функціональной зависимости, связывающей величину коэффициента внутренняго тренія съ быстротою деформации. Ввиду крайней ограниченности нашихъ свѣдѣній о законахъ



релаксація твердыхъ тѣлъ <sup>1)</sup> и ввиду полного отсутствія повѣрокъ связи величинъ  $\eta$ ,  $N$ ,  $T$  и  $\alpha'$ , слѣдуетъ, при релаксаціонной точкѣ зрѣнія, признать всѣ явленія второй категоріи не подходящими для опредѣленія  $\eta$ .

Наоборотъ, съ точки зрѣнія сосуществованія упругихъ силъ и силъ внутренняго тренія самая возможность стаціонарныхъ процессовъ можетъ быть обусловлена лишь дополнительными предположеніями (напр., допущеніемъ предѣльной величины упругихъ силъ), и такіе процессы во всякомъ случаѣ менѣе удобны для разграниченія тѣхъ и другихъ силъ, чѣмъ процессы, не установившіеся.

Къ числу явленій, въ которыхъ форма твердыхъ тѣлъ измѣняется съ теченіемъ времени и въ которыхъ допускалось участіе силъ внутренняго тренія, относятся явленія:

- а) текучести, пластичности и вязкости,
- б) остаточныхъ деформаций,
- в) упругаго послѣдствія,
- г) упругаго гистерезиса при циклическихъ измѣненіяхъ силы или формы,
- д) затуханія колебаній.

Въ громадномъ большинствѣ относящихся сюда работъ либо одно изъ этихъ явленій изучается на опытѣ качественно или количественно, при чемъ иногда дается его теорія, либо же устанавливается связь между двумя или нѣсколькими изъ нихъ. Съ точки зрѣнія особыхъ силъ внутренняго тренія разработана теоретически лишь небольшая часть этихъ явленій, съ релаксаціонной же точки зрѣнія—еще меньше. Вслѣдствіе этого, указавъ на возможную пригодность всѣхъ ихъ для отысканія законовъ релаксаціи или для отдѣленія силъ внутренняго тренія отъ силъ упругихъ, мы остановимся здѣсь только на тѣхъ явленіяхъ, которыя легли въ основаніе методовъ для численнаго опредѣленія коэффиціента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ, понимаемого съ той или съ другой точки зрѣнія.

*Затуханіе крутильныхъ и поперечныхъ колебаній.* Самая мысль о существованіи внутренняго тренія у твердыхъ тѣлъ пришла независимо другъ отъ друга О. Мейеру (1) и В. Томсону (2) при обсужденіи вопроса о затуханіи крутильныхъ колебаній проволокъ.

---

<sup>1)</sup> Въ жидкихъ и газообразныхъ тѣлахъ имѣетъ, повидимому, мѣсто законъ Максвелла, какъ это показываетъ постоянство коэффиціента внутренняго тренія.

Мейеръ пришелъ къ этому, опредѣляя изъ логарифмическаго декремента коэффициентъ внутренняго тренія жидкостей и газовъ и убѣдившись, что затуханіе зависитъ отчасти отъ сопротивленія, оказываемаго движенію внутри самой подвѣсной проволоки. В. Томсонъ обратилъ на это явленіе вниманіе, слѣдя при практическихъ занятіяхъ въ Глазговскомъ университетѣ за опытами студентовъ надъ опредѣленіемъ модуля крученія изъ колебаній.

Работами Мейера и Томсона начинается длинный рядъ изслѣдованій, касающихся затуханія колебаній (главнымъ образомъ, крутильных) твердыхъ тѣлъ. Многія изъ этихъ работъ заключаютъ въ себѣ лишь опытное изученіе зависимости логарифмическаго декремента отъ длины проволоки, радіуса ея, періода колебаній, амплитуды, общаго числа совершенныхъ колебаній, нагрузки температуры, магнитнаго поля и т. д. Форма той и другой зависимости (или независимости) является рѣшающею для сужденія о томъ, какая изъ предложенныхъ теорій наиболее соотвѣтствуетъ дѣйствительности. В. Веберъ (20 и 21), напр., ставилъ затуханіе колебаній въ связь съ остаточными деформаціями, съ перемѣщеніемъ нуля при колебаніяхъ; Больцманъ (27), Шебуевъ (43) считали причиною затуханія явленіе упругаго послѣдѣйствія, Кантоне (46—47)—упругій гистерезисъ. Съ точки же зрѣнія внутренняго тренія разсматривали теоретически затуханіе колебаній лишь Мейеръ (1. с.), Томсонъ (1. с.) и Фохтъ (8—10), причемъ всѣ они считали, что силы внутренняго тренія сосуществуютъ съ упругими и пропорціональны скорости.

Послѣдняя точка зрѣнія, въ общемъ, мало подтверждается наблюденіями, такъ какъ не всѣ выводы изъ этой теоріи оправдываются на опытѣ и то—лишь для нѣкоторыхъ изъ изслѣдованныхъ матеріаловъ. Замѣчу, впрочемъ, что явленіе затуханія колебаній настолько сложно, что, несмотря на рядъ опытовъ, даже такой сравнительно простой вопросъ, какъ вопросъ, зависитъ ли логарифмическій декрементъ отъ амплитуды или не зависитъ, нельзя считать рѣшеннымъ. Поэтому, какъ ни интересны самое явленіе и произведенныя надъ нимъ изслѣдованія, врядъ ли можно въ настоящее время считать этотъ методъ пригоднымъ для опредѣленія коэффициента внутренняго тренія даже при допущеніи сосуществованія упругихъ силъ и силъ внутренняго тренія. Съ релаксаціонной же точки зрѣнія онъ совершенно не пригоденъ, такъ какъ процессъ протекаетъ при циклически мѣняющихся и большихъ значеніяхъ быстроты деформаціи, и каждая четверть цикла соотвѣтствуетъ не

конечной, а начальной стадіи процесса приведенія въ движеніе или прекращенія движенія. На этомъ основаніи я не буду здѣсь входить въ разсмотрѣніе ни теоріи затуханія колебаній, ни опытныхъ изслѣдованій этого явленія, а ограничусь приведеніями ниже въ таблицѣ (24) § 3 полученныхъ отсюда значеній коэффиціента внутренняго тренія, а въ § 5—перечня работъ, относящихся къ затуханію колебаній, съ краткою характеристикою ихъ содержанія.

Всѣ остальные методы опредѣленія коэффиціента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ основаны на явленіяхъ текучести, пластичности и вязкости, въ которыхъ по большей части приходится имѣть дѣло съ медленными деформациями этихъ тѣлъ подъ вліяніемъ постоянной силы. Не касаясь вовсе тѣхъ работъ, въ которыхъ эти явленія изучались качественно, мы обратимъ вниманіе сначала на то явленіе, которое съ 60-тыхъ годовъ прошлаго столѣтія привлекало къ себѣ большое число изслѣдователей, но ставило ихъ въ очень неблагопріятныя—сравнительно съ изучавшими другія явленія—условія, а именно на

*Истеченіе твердыхъ тѣлъ черезъ отверстіе.* Опыты надъ истеченіемъ или, вѣрнѣе, продавливаніемъ твердыхъ тѣлъ черезъ отверстіе въ стѣнкѣ сосуда или черезъ просвѣтъ между стѣнками отверстія и поршнемъ обладаютъ слѣдующими недостатками въ смыслѣ пригодности ихъ для изученія силъ внутренняго тренія.

а) При значительной, зачастую, быстротѣ истеченія оно приближается скорѣе къ типу адиабатическаго измѣненія, чѣмъ—изотермическаго, что должно осложнять истолкованіе результатовъ ввиду очень сильнаго вліянія температуры (68) на силы внутренняго тренія въ твердыхъ тѣлахъ.

б) Кромѣ измѣненій формы происходятъ при этомъ измѣненія объема и плотности, такъ какъ вещество поступаетъ изъ подъ большихъ давленій подъ атмосферное.

в) Процессъ истеченія или продавливанія даже въ тѣхъ случаяхъ, когда достигалась равномѣрность движенія поршня, представляется лишь *квази-стационарнымъ*. Дѣйствительно, части вещества, далекія отъ отверстія или отъ начала просвѣта, обладаютъ первоначально быстротою измѣненія формы, равною нулю; затѣмъ эта быстрота увеличивается, доходитъ до нѣкоторой максимальной величины у входа въ отверстіе или просвѣтъ и, наконецъ, снова падаетъ до нуля, когда эта часть тѣла, образовавъ кусокъ выдавливаемой струи или трубки, пройдетъ далѣе и станетъ испытывать о стѣнки



отверстія или канала и о боковую поверхность поршня силы трения, ничтожныя сравнительно съ силами, развивающимися у входа. Ничтожность этихъ послѣдующихъ силъ трения показываютъ, напр., опыты Тамманна (62), въ которыхъ скорость опусканія поршня оставалась постоянною во все время заполнения просвѣта выдавливаемымъ матерьяломъ. Такимъ образомъ, стаціонарное движеніе поршня вызывается поочереднымъ участіемъ въ явленіи послѣдовательныхъ частей вещества, движеніе которыхъ въ это время далеко отъ стаціонарности и при томъ соответствуетъ начальнымъ періодамъ послѣ приложенія силы и послѣ прекращенія ея дѣйствія.

г) Послѣднее обстоятельство заставляетъ предполагать, что быстрота истеченія обусловливается скорѣе порядкомъ величины той предѣльной деформаци, начиная съ которой матеріалъ начинаетъ релаксировать и течь, чѣмъ порядкомъ величины силъ внутренняго трения. Вліяніе такого «предѣла упругости» сказывается въ томъ, что замѣтное истеченіе начинается лишь по приложеніи достаточно большихъ давленій.

Тѣмъ не менѣе, ввиду вѣроятности, что различныя условія вліяютъ почти одинаково на начальныя и конечныя стадіи релаксационныхъ процессовъ, можно признать методъ истеченія пригоднымъ для предварительныхъ развѣдокъ по отношенію къ вліянію различныхъ обстоятельствъ (напр., температуры) на силы внутренняго трения и даже для относительныхъ—, но никакъ не абсолютныхъ,—опредѣленій коэффиціента внутренняго трения твердыхъ тѣлъ. Слѣдуетъ замѣтить, что для абсолютныхъ опредѣленій этотъ методъ никогда и не примѣнялся <sup>1)</sup>.

*Паденіе сквозь данное твердое тѣло тѣла большей плотности.* Методъ опредѣленія коэффиціента внутренняго трения по скорости опусканія по столбу испытуемаго матерьяла шарика изъ вещества большей, чѣмъ онъ, плотности используетъ явленіе, въ которомъ даже при постоянной скорости шарика мы имѣемъ дѣло опять-таки съ *квазистаціонарнымъ* процессомъ.

Однако ввиду того, что примѣненія этого метода ограничиваются матерьялами со столь низко лежащими предѣлами упругости, чтобы ихъ деформаци подъ вліяніемъ вѣса стального или платинового шарика переходили за этотъ предѣлъ, эта квазистаціонарность не является здѣсь такимъ существеннымъ недостаткомъ, какъ для метода истеченія.

<sup>1)</sup> Перечень и обзоръ работъ по истеченію твердыхъ тѣлъ можно найти у Баруса (58), Спринга (61) и Обермайера (66).

Если через  $g$  обозначить ускореніе силы тяжести, чрезъ  $r$  — радиусъ шарика, чрезъ  $S$ —его плотность, а чрезъ  $s$ —плотность изучаемаго матерьяла, то коэффициентъ внутренняго тренія  $\eta$  опредѣлится по скорости  $v$  паденія шарика по слѣдующей формулѣ

$$\eta = \frac{2}{9} g r^2 \frac{S-s}{v}, \dots \dots \dots (13)$$

если считать коэффициентъ скольженія безконечно большимъ; въ противоположномъ случаѣ формула сложнѣе <sup>1)</sup>. Такое предположеніе объ отсутствіи скольженія на поверхностяхъ раздѣла изучаемаго матерьяла и соприкасающихся твердыхъ тѣлъ лежитъ также въ основѣ формулъ (18), (19) и (22).

Переходя теперь къ тѣмъ явленіямъ, въ которыхъ величина деформация всѣхъ частей тѣла измѣняется одновременно въ одинаковомъ смыслѣ, мы должны на второмъ планѣ помѣстить тѣ способы изученія внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ, при которыхъ измѣненія формы сопровождаются измѣненіями плотности, а на первомъ—тѣ, въ которыхъ тѣла испытываютъ только измѣненія формы. Изъ послѣдней категоріи способовъ слѣдуетъ отдать предпочтеніе тѣмъ, которые даютъ возможность осуществить слѣдующія условія:

- а) деформация можетъ возрастать неопредѣленно долго безъ измѣненія общей внѣшней формы тѣла;
- б) можетъ быть достигнуто стаціонарное состояніе;
- в) деформация однородна и, слѣд., быстрота измѣненія формы различныхъ частей тѣла одинакова.

Только при возможно полномъ соблюденіи этихъ условій можно надѣяться получить для даннаго матерьяла значеніе коэффициента внутренняго тренія, которое соотвѣтствовало бы опредѣленной быстротѣ сдвига и являлось бы физическою постоянною матерьяла. Укажемъ здѣсь же, что для тѣлъ со значительнымъ временемъ релаксациі вслѣдствіе необходимой долговременности опыта выступаетъ на сцену мѣшающее вліяніе непостоянства температуры.

*Совѣтаніе.* Единственный непосредственный способъ изученія силъ внутренняго тренія, при которомъ всѣ части тѣла испытываютъ измѣненія формы, не сопровождаемыя измѣненіями объема и

<sup>1)</sup> См. Jones. Phil. Mag. (5) 37, p. 451. 1894.

одинаковыя, есть методъ сдвиганія. Одно изъ основаній тѣла, которому придаютъ видъ прямоугольнаго параллелепипеда, закрѣпляется неподвижно, а на другое—заставляютъ дѣйствовать силу параллельно этому основанію и наблюдаютъ послѣдовательное измѣненіе угла сдвига съ теченіемъ времени.

При наступленіи стаціонарнаго движенія для вычисленія  $\eta$  можно приложить непосредственно формулу (2). Замѣчу кстати, что сходство формулъ (1) и (2) позволяетъ получать всѣ формулы, относящіяся къ внутреннему тренію, изъ соотвѣствующихъ формулъ теоріи упругости путемъ замѣны модуля сдвига коэффициентомъ внутреннего тренія, а угловъ сдвига, крученія и т. д.—угловыми скоростями.

При практическомъ приложеніи метода сказывается затрудненіе въ осуществленіи параллельности перемѣщеній одного основанія другому. Не особенно существеннымъ недостаткомъ—ввиду возможности ослабленія его вліянія подходящимъ выборомъ размѣровъ—является то обстоятельство, что опытъ нельзя продолжать неопредѣленно долго.

*Прогибаніе.* Къ методу сдвиганія можно въ первомъ приближеніи отнести методъ прогибанія, основанный на измѣреніи быстроты опусканія подъ дѣйствіемъ постояннаго груза середины прямоугольнаго параллелепипеда изъ изслѣдуемаго матерьяла—съ задѣланными или свободно подпертыми концами. Дѣйствительно, если принять, что каждый слой, перпендикулярный къ длинѣ стержня, опускается внизъ, сохраняя свое вертикальное положеніе, то образующія параллелепипеда можно считать прिवимающими форму не выпуклыхъ книзу кривыхъ, а ломаныхъ линій и каждую половину стержня—претерпѣвшею нѣкоторый сдвигъ, уголъ котораго растетъ съ теченіемъ времени.

Если обозначимъ длину, толщину и ширину стержня чрезъ  $l$ ,  $a$  и  $b$ , силу—чрезъ  $F$ , а скорость опусканія середины—чрезъ  $v$ , то для опредѣленія  $\eta$  будетъ при такомъ взглядѣ на явленіе служить формула (57, р. 342; 63, р. 409)

$$\eta = \frac{Fl}{4abv} \dots \dots \dots (14)$$

Помимо приближенности теоріи,—ибо, въ сущности, здѣсь и деформация неоднородна, и кромѣ измѣненій формы происходятъ измѣненія плотности,—методъ этотъ имѣетъ тотъ же недостатокъ, что предыдущій: невозможность вести опытъ какъ угодно долго.



*Растягиваніе.* Одинаковость деформациі различныхъ частей тѣла имѣеть мѣсто также при одностороннемъ растягиваніи стержней, но при этомъ кромѣ измѣненій формы имѣють мѣсто также измѣненія объема. Де-Марки (59, р. 292) дѣлаеть предположеніе, весьма мало обоснованное теоретически и нисколько—ввиду полного отсутствія данныхъ по этому вопросу—не обоснованное экспериментально, что коэффициентъ внутренняго тренія, относящійся къ измѣненіямъ объема, малъ по сравненію съ коэффициентомъ внутренняго тренія, относящимся къ измѣненіямъ формы, и даетъ на этомъ основаніи для вычисленія  $\eta$  по быстротѣ удлиненія  $v$  стержня длиною  $l$  и сѣченіемъ  $q$  подъ вліяніемъ силы  $F$  формулу

$$\eta = \frac{Fl}{qv} \dots \dots \dots (15)$$

Ту же формулу примѣняетъ Де-Марки и къ явленію односторонняго сдавливанія, которое, особенно при небольшихъ отношеніяхъ продольныхъ размѣровъ сдавливаемаго стержня къ поперечнымъ, слѣдуетъ относить къ той группѣ явленій, гдѣ деформациа неоднородна.

Переходя теперь къ группѣ методовъ, основанныхъ на явленіяхъ съ неоднородными деформациями, обратимъ вниманіе на то, что истолкованіе ихъ результатовъ можетъ весьма осложняться зависимостью коэффициента внутренняго тренія отъ быстроты деформациа.

*Сдавливаніе диска.* Дискъ изъ изучаемаго матерьяла сдавливается равномернымъ давленіемъ, и измѣняется быстрота уменьшенія его высоты. Обозначимъ эту быстроту чрезъ  $v$ , переменную высоту диска—чрезъ  $h$ , радіусъ—чрезъ  $r$  и всю дѣйствующую силу—чрезъ  $F$ ; въ такомъ случаѣ для опредѣленія  $\eta$  можетъ служить формула (6, р. 669)

$$\eta = \frac{2Fh^3}{3\pi r^4 v}, \dots \dots \dots (16)$$

если пренебrecь величиною  $h^2$  по сравненію съ  $r^2$  и измѣненіями значенія  $r$ . Болѣе же точная формула—такая (64. р. 501)

$$\eta = \frac{Fh^3}{3\pi r^2 \left\{ r + h \left[ \left( \frac{h_0}{h} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] \right\} v} \dots \dots \dots (17)$$

гдѣ  $h_0$ —начальная высота.

Недостатокъ метода, кромѣ неоднородности деформациі,—наличность измѣненій плотности и невозможность продолжать опытъ желательнo долго.

*Продавливаніе черезъ трубку.* Этотъ методъ страдаетъ тѣми же недостатками—особенно, если поперечные размѣры трубки не малы въ сравненіи съ продольными. Коэффициентъ внутренняго тренія вычисляется по быстротѣ  $v_{\max}$  перемѣщенія осевыхъ частей или по средней быстротѣ  $v_m$ , радіусу трубки  $r$ , длинѣ ея  $l$  и разности давленій  $P-p$  по формулѣ

$$\eta = \frac{(P-p)r^2}{4lv_{\max}} = \frac{(P-p)r^2}{8lv_m} \dots\dots\dots (18)$$

*Вытягиваніе изъ трубки.* Видоизмѣненіемъ предыдущаго метода Пуазейля—и даже въ теоретическомъ отношеніи усовершенствованіемъ, такъ какъ вмѣсто нормальнаго давленія на одно изъ основаній цилиндра вѣшнія силы дѣйствуютъ ввидѣ тангенціальнхъ натяженій, и, слѣд., нѣтъ измѣненій плотности, — является предложенный Сегелемъ (65) для абсолютныхъ опредѣленій  $\eta$  методъ вытягиванія. Методъ этотъ былъ передъ тѣмъ примѣненъ Тамманномъ (60) для относительныхъ измѣреній внутренняго тренія переохлажденныхъ жидкостей при различныхъ температурахъ и заключается въ опредѣленіи скорости  $v$  вытягиванія цилиндрическаго стержня радіуса  $r$  изъ коаксіальной цилиндрической трубки радіуса  $R$ , заполненной изслѣдуемымъ веществомъ. Если длина вытягиваемаго слоя— $l$ , то (65, р. 493)

$$\eta = \frac{F}{2\pi lv} \log \frac{R}{r} \dots\dots\dots (19)$$

гдѣ  $F$ —сила, дѣйствующая на стержень. Если сила эта дѣйствуетъ вертикально внизъ и къ ней присоединяется вѣсъ самаго вытягиваемаго вещества плотности  $s$ , то формула сложѣе, а именно

$$\eta = \frac{1}{2\pi lv} \left[ (F - \pi r^2 l s g) \log \frac{R}{r} + \pi l s g (R^2 - r^2) \right] \dots\dots\dots (20)$$

*Закручиваніе простое или винтообразное.* При этомъ и слѣдующемъ способахъ можно—въ теоріи, по крайней мѣрѣ,—вести опытъ неопредѣленно долго, такъ что единственнымъ недостаткомъ является неоднородность деформациі. Способъ закручиванія цилиндрическаго (или призматическаго) стержня, проволоки или трубки

назовемъ его винтообразнымъ закручиваніемъ въ отличіе отъ закручиванія слоя между двумя цилиндрами, которому мы придадимъ названіе закручиванія спиралеобразнаго) заключается въ измѣреніи быстроты  $\varphi'$  измѣненія съ теченіемъ времени угла крученія  $\varphi$  подъ вліяніемъ постоянной пары силъ. Если обозначить моментъ пары черезъ  $Fd$ , внѣшній и внутренній радіусы трубки—черезъ  $R$  и  $r$  ( $r=0$  при стержнѣ), а длину—черезъ  $l$ , то (18, р. 47 и 553)

$$\eta = \frac{2Fdl}{\pi(R^4 - r^4)\varphi'} \dots \dots \dots (21)$$

Въ случаѣ достаточно малой толщины стѣнокъ трубки можно пренебречь различіями въ быстротѣ измѣненія угла сдвига различныхъ концентрическихъ слоевъ,—и тогда устраняется послѣдній прекъ методу. Въ качествѣ же особаго его преимущества передъ стальными можно указать его чувствительность: онъ даетъ возможность обнаруживать измѣненія угла сдвига, происходящія съ быстротою порядка  $10^{-11}$ — $10^{-12}$   $\frac{\text{радіанъ}}{\text{секунда}}$ , и измѣрять эти быстроты съ такою же степенью точности.

*Закручиваніе спиралеобразное.* Измѣряется быстрота  $\varphi'$  измѣненія подъ вліяніемъ постоянной пары силы  $Fd$  угла  $\varphi$  поворота верхаго цилиндра радіуса  $r$ , помѣщеннаго въ коаксіальный цилиндрическій сосудъ радіуса  $R$  при заполненіи этого сосуда изучаемымъ веществомъ. При предыдущемъ способѣ образующія цилиндра превращаются въ винтовые линіи, а радіусы остаются прямолинейными; здѣсь же образующія остаются прямолинейными, а радіусы бращаются въ спирали. Чтобы избѣжать тренія о дно, въ нижнюю часть пространства между цилиндрами наливается ртуть. Если высота закручиваемаго слоя есть  $l$ , то (67, р. 474)

$$\eta = \frac{Fd}{4\pi l \varphi'} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{1}{R^2} \right) \dots \dots \dots (22)$$

Этотъ методъ имѣетъ то преимущество, что позволяетъ изучать вѣла, измѣняющія свою форму подъ вліяніемъ собственнаго вѣса (не прибѣгая, напр., къ рекомендуемому Траутономъ и Эндрюсомъ одвѣшиванію въ жидкости равной плотности), но менѣе чувствителенъ, чѣмъ предыдущій, такъ какъ здѣсь уголъ поворота внутреннего цилиндра того же порядка, какъ уголъ сдвига слоевъ. Въ методѣ же винтообразнаго закручиванія уголъ поворота круга крученія во столько разъ больше угла сдвига, во сколько средній радіусъ трубки (или цилиндра) меньше длины ея.



Для наглядности сопоставимъ въ таблицѣ (23) недостатки, наличие которыхъ обнаруживается въ томъ или другомъ изъ разобранныхъ непосредственныхъ способовъ опредѣленія коэффициента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ, причемъ замѣтимъ, что въ случаѣ неоднородности деформаци вычисленіе  $\eta$  по одной изъ формулъ (14)—(22) даетъ правильные результаты только при независимости этого коэффициента отъ быстроты деформаци.

Таблица (23).

Методы.	Недостатки.	Квази-стационарность.	Измѣненіе плотности.	Ограниченность времени опыта.	Неоднородность деформаци.
Затуханіе колебаній. . . . .		+	—	—	+
Истеченіе черезъ отверстіе . . . . .		+	+	+	+
Паденіе тѣла большей плотности . . . . .		+	+	+	+
Сдвиганіе . . . . .		—	—	+	—
Прогнбаніе. . . . .		—	+	+	+
Растягиваніе . . . . .		—	+	+	—
Сдавливаніе диска. . . . .		—	+	+	+
Продавливаніе черезъ трубку . . . . .		—	+	+	+
Вытягиваніе изъ трубки. . . . .		—	—	+	+
Закручиваніе (винтообразное) . . . . .		—	—	—	+
Закручиваніе (спиралеобразное) . . . . .		—	—	—	+

Кромѣ этихъ прямыхъ способовъ укажемъ еще одинъ косвенный, примѣненный пока лишь Рейгеромъ (13), а именно:

*Измѣненіе времени релаксаци и модуля сдвига.* Въ тѣлѣ вызывается нѣкоторая деформация (у Рейгера—сжатіе), и по убыванію съ теченіемъ времени упругихъ силъ, вызванныхъ этою деформациею (у Рейгера—на основаніи величины обусловленнаго ими дву-преломленія), судятъ о томъ, соотвѣтствуетъ ли законъ релаксаци формулъ Максвелля (4) или нѣтъ. Въ первомъ случаѣ опредѣляютъ изъ такихъ наблюденій время релаксаци  $T$ , а отсюда и по модулю сдвига  $N$  вычисляютъ на основаніи формулы (8) значеніе  $\eta$ .

Этотъ методъ могъ бы представить весьма большой интересъ въ теоретическомъ отношеніи, если бы для одного и того же ма-

терьяла опредѣлить и однимъ изъ прямыхъ механическихъ способовъ и этимъ косвеннымъ, ибо такіа параллельныя опредѣленія могли бы послужить для повѣрки самой релаксаціонной теоріи внутренняго тренія <sup>4)</sup>. До тѣхъ поръ однако, пока такихъ провѣрокъ не сдѣлано, полученныя по этому способу значенія и не внушаютъ полнаго довѣрія къ себѣ.

§ 3. Результаты опредѣленій коэффиціента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ (кромѣ льда). Немногочисленные пока результаты этихъ опредѣленій сведены ниже въ таблицѣ (24). Помимо чрезвычайной измѣнчивости внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ въ зависимости отъ примѣсей и способа обработки, помимо возможной въ однихъ случаяхъ и несомнѣнной въ другихъ зависимости коэффиціента внутренняго тренія отъ угловой скорости сдвига, помимо весьма большого вліянія температуры, результаты эти нельзя считать сравнимыми между собою еще и по той причинѣ, что различные авторы, вычисляя коэффиціентъ внутренняго тренія, понимали подъ этимъ именемъ различныя физическія величины. Поэтому я счелъ нужнымъ въ таблицахъ (24) и (25) обозначить въ столбцѣ, озаглавленномъ «Опр.» (опредѣленіе), цифрами I, II и III, какого опредѣленія изъ трехъ, указанныхъ въ § 1, придерживался тотъ или другой авторъ при своихъ вычисленіяхъ. Ввиду всѣхъ этихъ обстоятельствъ, всѣ почти произведенныя до настоящаго времени измѣренія слѣдуетъ, вообще, разсматривать лишь, какъ *оцѣнку порядка* величины коэффиціента внутренняго тренія изученныхъ матерьяловъ.

Чтобы не удлиннять таблицы, изъ каждой серіи наблюденій при различныхъ температурахъ приведены лишь по два результата, соответствующихъ крайнимъ температурамъ. Результаты сгруппированы по матерьяламъ и расположены приблизительно въ порядкѣ значеній и для изслѣдованныхъ «твердыхъ» тѣлъ. Сюда я включилъ также значенія и, вычисленныя мною изъ опытовъ Тамманна надъ «переохлажденными жидкостями»,—по той причинѣ, что, по способу паденія шарика, получаютъ для нихъ при низкихъ температурахъ значенія и того же порядка, какъ, напр., для воска или вара. Какъ въ этой таблицѣ—см. стр. 204 и 205—, такъ и въ слѣдующей—стр. 215—, значенія и, вычисленныя мною, отмѣчены \*.

Не входя въ подробный разборъ cadaго отдѣльнаго результата, помѣщеннаго въ этой таблицѣ, мы вкратцѣ охарактеризуемъ особенности опытовъ, изъ которыхъ получены эти значенія и.

<sup>4)</sup> Рейгеръ въ послѣдней своей работѣ (73, р. 986) высказываетъ намѣреніе произвести такую провѣрку для смѣси канифоли со скипидаромъ.

Т а б л и ц а (24).

№	Матерьялъ.	А в т о р ь.	М е т о д ь.	Опр.	θ° С.	η	гр. см. сек
1	Бетонъ . . . . .	Tammann, 1899. 60, р. 22	Паденіе шарика.	I	0	* 5.6	. 10
2					50	* 1.3	. 10
3					2.8	* 3.5	. 10
4					16.3	* 1.7	. 10
5	Пиперинъ . . . . .	» » » р. 22	Паденіе шарика.	I	40	* 1.9	. 10
6					95	* 1.4	. 10
7					29.9	* 1.9	. 10
8					49.1	* 1.0	. 10
9	Альфолъ . . . . .	» » » р. 25	» » »	»	3.4	* 2.1	. 10
10					18.3	* 2.0	. 10
11	Пеуцедаминъ . . . . .	» » » р. 25	» » »	»	— 1.8	* 8.8	. 10
12					+ 10.0	* 8.4	. 10
13	Кокаинъ . . . . .	» » » р. 26	» » »	»	10.0	* 1.7	. 10
14					23.9	* 2.1	. 10
15	Папаверинъ . . . . .	» » » р. 26	» » »	»	47.3	* 2.9	. 10
16					63.4	* 1.6	. 10
17	Виногр. сахаръ . . . . .	» » » р. 26	» » »	»	67.0	* 1.4	. 10
18					83.0	* 3.9	. 10
19	Бруцинъ . . . . .	» » » р. 27	» » »	»	125.2	* 3.1	. 10
20					141.5	* 6.6	. 10
21	Тростн. сахаръ . . . . .	» » » р. 27	» » »	»	108.6	* 2.1	. 10
22					124.6	* 4.5	. 10
23	Воскъ (сапожн.) . . . . .	Trout. & Andr., 1904. 17, р. 57	Закручиваніе.	I	8	4.7	. 10
24					8	10	. 10
25	Желат. (20 гр. на 100 см. <sup>3</sup> водн. раствора).	Reiger, 1901. 14, р. 215 .	Время релаксац.	I	29	4	. 10
26	Желат. (40 гр. на 100 см. <sup>3</sup> водн. раствора).	» » » »	» » »	»	29	3.3	. 10
27	Желат. (40 гр. + 40 см. <sup>3</sup> глицерина на 100 см. <sup>3</sup> водн. раствора).	» » » »	» » »	»	29	2.1	. 10
28	Желат. (20 гр. + 10 гр. сахара на 100 см. <sup>3</sup> воднаго раствора).	» » » »	» » »	»	29	9.2	. 10
29	Желат. (20 гр. + 10 гр. гумми-арабику на 100 см. <sup>3</sup> водн. раствора).	» » » »	» » »	»	29	1.2	. 10
30	Желат. (20 гр. + 10 гр. повар. соли на 100 см. <sup>3</sup> воднаго раствора).	» » » »	» » »	»	29	7	. 10
31	Морской клей . . . . .	Barus, 1890. 69, р. 355 .	Продавл. ч. капил.	III	—	2	. 10
32		Barus. 1893. 70, р. 93 .	» » »	»	12	7.70	. 10
33			» » »		16	1.61	. 10
34			» » »		15	8.15	. 10
35			» » »		23	0.42	. 10



Матерьялъ.	А в т о р ь.	М е т о д ь.	Опр.	θ° С.	η $\frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$
р ь . . . . .	Obermayer, 1879. 6, p. 677	Сдавливан. диска	I {	10·0 12·2	5·13 · 10 <sup>8</sup> 2·53 · 10 <sup>8</sup>
	» » » p. 674	Сдвиганіе . . .	I {	6·9 14·4	2·20 · 10 <sup>9</sup> 1·12 · 10 <sup>8</sup>
	» » » p. 673	»	»	16·1	* 5·57 · 10 <sup>9</sup>
	» » » p. 677	Закручиваніе .	I {	6·9 15·0	2·04 · 10 <sup>9</sup> 0·94 · 10 <sup>8</sup>
	Trout.& Andr., 1904. 17, p. 57	»	» {	0 15	5·1 · 10 <sup>11</sup> 1·3 · 10 <sup>10</sup>
	Вейнбергъ, 1904. 72, p. 48	Сдвиг. и закруч. (спиралеобраз.)	I	—	10 <sup>6</sup> —10 <sup>8</sup>
	Obermayer, 1904. 66, p. 538	Сдвиганіе . . .	I {	20·3 21·3	1·50 · 10 <sup>8</sup> 1·10 · 10 <sup>8</sup>
	Reiger, 1906. 73, p. 995	Продавл.ч. трубок.	I	8·6	6·72 · 10 <sup>7</sup>
	» » » p. 995	» » »	»	8·6	8·57 · 10 <sup>7</sup>
	» » » p. 995	» » »	»	9·0	6·09 · 10 <sup>7</sup>
ниф.со скипидар.	» » » p. 998	» » »	»	18·5	3·01 · 10 <sup>6</sup>
	» » » p. 996	» » »	»	9·0	5·98 · 10 <sup>7</sup>
» » »	» » » p. 1005	» » »	»	—	1·36 · 10 <sup>7</sup>
	» » » p. 1005	» » »	»	—	1·32 · 10 <sup>7</sup>
» » »	» » » p. 999	» » »	»	10·2	1·32 · 10 <sup>9</sup>
	» » » p. 1002	» » »	»	10·2	0·9 · 10 <sup>9</sup>
	» » » p. 1002	» » »	»	10·2	1·19 · 10 <sup>9</sup>
ораксъ . . . . .	Obermayer, 1879. 6, p. 675	Закручиваніе .	I {	15·0 16·0	2·42 · 10 <sup>9</sup> 1·48 · 10 <sup>9</sup>
ргучъ . . . . .	Сегель, 1903. 65, p. 494	Вытяг.изъ трубки	I	19·2	1·05 · 10 <sup>10</sup>
еаринокисл. натръ	Trout.& Andr., 1904. 17, p. 57	Закручиваніе .	I	8	5 0 · 10 <sup>11</sup>
нтоль . . . . .	Heydweiller, 1897. 71, p. 59	Продавл.ч. трубок.	I {	14·9 38·7	2·09 · 10 <sup>12</sup> 2·90 · 10 <sup>9</sup>
екло . . . . .	Trout.& Andr., 1904. 17, p. 57	Закручиваніе .	I {	575 710	1·1 · 10 <sup>13</sup> 4·5 · 10 <sup>10</sup>
	Barus, 1890. 69, p. 355 .	»	III	—	10 <sup>17</sup> —10 <sup>18</sup>
нифоль . . . . .	Reiger, 1901. 14, p. 215 .	Время релаксац.	I {	12 30 46	1 · 10 <sup>17</sup> 1·4—1·7 · 10 <sup>13</sup> 2·5—3·0 · 10 <sup>12</sup>
ово . . . . .	Hess, 1902. 63, p. 425 и 426	Прогибаніе . .	III	—	5·8 · 10 <sup>13</sup>
инецъ . . . . .	Вейнбергъ, 1904. 72, p. 48	Сдвиг. и закруч.	I	—	10 <sup>14</sup> —10 <sup>16</sup>
дь . . . . .	Voigt, 1892. 10, p. 689 .	Затуханіе колеб.	II	—	3·73 · 10 <sup>6</sup>
	Вейнбергъ, 1904. 72, p. 48	Закручиваніе .	I	—	10 <sup>17</sup> —10 <sup>19</sup>
тувъ . . . . .	Meyer, 1861. 1, p. 385 . .	Затуханіе колеб.	II	15	3 · 10 <sup>8</sup>
икель . . . . .	Voigt, 1892. 10, p. 689 .	» » »	»	—	1·25 · 10 <sup>7</sup>
аль твердая . . .	Barus, 1890. 69, p. 355 .	Закручиваніе .	III	—	10 <sup>17</sup> —10 <sup>18</sup>
» мягкая . . . .	» » » » »	»	»	—	6·10 <sup>17</sup> —6·10 <sup>18</sup>

По способу затуханія колебаній получены значеніе (74) Мейеромъ и значенія (72) и (75)—Фохтомъ. Крайне низкій порядокъ этихъ значеній—сравнительно съ (71), (73), (76) и (77)—объясняется тѣмъ, что при ихъ вычисленіи авторы, въ противоположность всѣмъ остальнымъ, отдѣляли упругія силы отъ силъ внутренняго тренія. Съ релаксаціонной же точки зрѣнія медленность затуханія, обуславливающая малость величины  $\eta$  при такомъ способѣ вычисления, можетъ объясняться тѣмъ, что лишь близко лежащіе къ поверхности слои проволокъ и лишь при фазахъ колебанія, близкихъ къ наибольшимъ элонгаціямъ, претерпѣваютъ настолько большіе сдвиги, что могутъ релаксировать. Но при этомъ быстрота ихъ релаксаціи должна быть большою, такъ какъ она соотвѣтствуетъ начальнымъ стадіямъ процесса деформаціи и сравнительно большимъ значеніямъ быстроты деформаціи. Малость значеній  $\eta$ , вычисленныхъ Мейеромъ и Фохтомъ, и значеній, которыя получились бы изъ многочисленныхъ аналогичныхъ опытовъ другихъ авторовъ надъ затуханіемъ колебаній, даетъ поводъ полагать, что разсмотрѣніе этого загадочнаго пока явленія съ релаксаціонной точки зрѣнія можетъ дать интересные результаты.

Способъ паденія шарика былъ примѣненъ Тамманномъ—см. значенія (1), (2), (5) и (6)—къ переохлажденнымъ бетолу и пиперину, причемъ для малыхъ значеній  $\eta$  измѣрялось время паденія маленькаго платиноваго шарика сквозь опредѣленную длину трубки, а для большихъ—катетометромъ опредѣлялось положеніе шарика черезъ нѣкоторые промежутки времени. Авторъ не вычислялъ абсолютныхъ значеній  $\eta$  для всѣхъ <sup>1)</sup> своихъ наблюденій, такъ какъ цѣль его изслѣдованія заключалась въ изученіи вліянія температуры. По этому способу получено еще значеніе (24) Траутономъ и Эндрюсомъ, опредѣлявшими положеніе стального шарика внутри трубки съ воскомъ при помощи X-лучей.

По способу сдвиганія получены значенія (38)—(40) и (45)—(47) для вара и значеніе (71)—для свинца. По отношенію къ опредѣленіямъ Обермайера интересную подробность представляетъ расплываніе параллелепипеда въ стороны и внизъ подъ вліяніемъ собственнаго вѣса,—расплываніе, не вліяющее однако существенно на результаты, какъ видно изъ согласія ихъ съ результатами, полу-

<sup>1)</sup> Замѣчу, что, при сравненіи абсолютныхъ значеній  $\eta$  для пиперина при 90° и при 40° со значеніемъ  $\eta$  для воды при 0°, авторъ, вѣрно давъ (60, p. 21) первое отношеніе ( $10^5$ ), ошибочно даетъ второе ( $10^9$  вмѣсто  $10^{10}$ ).

ченными имъ по другимъ методамъ <sup>1)</sup>. Значеніе (45), приведенное мною для вара въ моемъ предварительномъ сообщеніи, указываетъ лишь порядокъ величинъ  $\eta$ , получающихся для разныхъ сортовъ вара, а значеніе (71), приведенное тамъ же для свинца,—порядокъ величинъ, получавшихся при различной быстротѣ деформациі и во многихъ случаяхъ, вѣроятно, при еще не установившемся движеніи.

Величина (70), поставленная въ таблицѣ (24), какъ результатъ опытовъ Гесса надъ прогибомъ полосокъ олова, представляетъ собою среднее изъ наибольшихъ значеній  $\eta$ — $4 \cdot 2 \cdot 10^{13}$  и  $7 \cdot 4 \cdot 10^{13}$ —, относящихся къ наибольшей продолжительности (7 часовъ и 4 часа) двухъ изъ его опытовъ, при которыхъ однако движеніе было все же далеко отъ стаціонарности.

Способъ сдавливанія диска былъ съ успѣхомъ примѣненъ для вара Обермайеромъ, примѣнявшимъ для вычисленія величинъ (36)—(37) приближенную формулу (16).

Способъ протеканія черезъ трубку былъ примѣненъ Барусомъ къ морскому клею—значенія (31)—(35)—и Гейдвейллеромъ къ ментолу—значенія (62)—(63). Первоначально—значеніе (31)—Барусъ бралъ капилляръ, дѣйствовалъ очень малымъ давленіемъ и получилъ за очень большой промежутокъ времени ничтожное перемѣщеніе, а затѣмъ взялъ болѣе широкія и короткія трубки и дѣйствовалъ давленіями, доходившими до нѣсколькихъ тысячъ атмосферъ. Чтобы избѣжать сколженія, онъ нарѣзалъ на внутренней поверхности трубокъ (стальныхъ) винтовую нарѣзку. По прекращеніи давленія замѣчалось медленное и большое перемѣщеніе клея обратно. Результаты, въ смыслѣ опредѣленія  $\eta$ , были очень мало постоянны, что видно, напр., изъ сравненія (33) и (34). Гейдвейллеръ, дѣйствовавшій давленіемъ небольшого столба ртути, для того, чтобы получить замѣтное перемѣщеніе, заполнялъ изучаемымъ веществомъ суженіе (во избѣжаніе сколженія—съ волнистою поверхностью) болѣе широкой трубки и лишь на длину, немного превышавшую діаметръ. Вслѣдствіе этихъ обстоятельствъ результаты перечисленныхъ опредѣленій не заслуживаютъ большого довѣрія.

Спеціальное изслѣдованіе посвятилъ примѣнимости этого способа къ густымъ (zähflüssig) и твердымъ тѣламъ Рейгеръ (73), убѣдившійся въ пригодности формулы Пуазейля для смѣси канифоли со скипидаромъ съ коэффициентомъ внутренняго тренія порядка  $10^7$ . Для

<sup>1)</sup> Значеніе (40), превышающее остальные, относится къ старому; а не свѣже налитому вару.



этой смѣси онъ опредѣлялъ  $\eta$  по количеству вещества, выдавливаемого чрезъ трубки разнаго радіуса,—значенія (48)—(50)—и по скорости пузырька воздуха—значеніе (52), очень близкое къ (50). Замѣчу однако, что значенія  $\eta$ , полученные для болѣе узкой трубки—(49), (50) и (52),—замѣтно меньше значенія (48), полученнаго для трубки, болѣе широкой. Для другой подобной же смѣси провѣрка не была такою непосредственною: авторъ сравнивалъ значеніе (53), полученное по количеству продавленного вещества, со значеніемъ (54), выведеннымъ изъ деформаций тонкихъ резиновыхъ полосокъ, натянутыхъ поперекъ трубки внутри канифоли. Наконецъ для смѣси съ коэффициентомъ внутренняго тренія порядка  $10^9$  Рейгеръ опредѣлялъ  $\eta$  по количеству выдавленного вещества—(55), по формѣ, которую приняла деформированная передняя поверхность канифоли,—(56) и по перемѣщенію осевыхъ элементовъ этой поверхности—(57).

Изъ значеній, относящихся къ способу вытягиванія, результаты (3), (4) и (7)—(22) вычислены мною по даннымъ Тамманна, а результатъ (60) есть среднее изъ двухъ довольно близкихъ предварительныхъ опытовъ, произведенныхъ Сегелемъ надъ сургучомъ при различныхъ условіяхъ. Замѣчу, что для пиперина и для бетола Тамманномъ были, какъ упомянуто выше, произведены наблюденія и по способу паденія шарика, но абсолютныя значенія  $\eta$ , вычисленные изъ той и другой группы наблюденій по формуламъ (13) и (19), оказались очень мало согласными между собою. Величины  $\eta$  изъ паденія шарика оказались больше величинъ  $\eta$  изъ вытягиванія въ  $1715 \pm 743$  раза для пиперина и въ  $47.5 \pm 7.4$  раза—для бетола. Ввиду возможной наличности ядеръ кристаллизаціи въ изслѣдованныхъ переохлажденныхъ жидкостяхъ—и притомъ въ различномъ количествѣ при различной постановкѣ опыта—и ввиду возможнаго прилипанія кристалликовъ къ платиновому шарiku (діаметръ = 1 мм.) такое разногласіе результатовъ не можетъ быть съ увѣренностью отнесено на счетъ недостатковъ самихъ методовъ.

Наиболѣе многочисленны результаты опредѣленій по способу закручиванія (простого или винтообразнаго—по способу спиралеобразнаго закручиванія сдѣланы лишь предварительныя измѣренія—значеніе (45)—мною съ варомъ). Обермайеръ—(41) и (42)—закручивалъ плоскіе диски, расположенные горизонтально, Барусъ—(66), (76) и (77)—тонкія проволоки и нити, натянутыя горизонтально, и снабженныя вертикальнымъ кругомъ крученія по срединѣ, Траутонъ и Эндрюсъ—(23), (43), (44), (61) и (64)—(66)—стержни и трубки (стекляныя), расположенные длиною горизонтально, вслѣдствіе чего

стержни изъ матерьяловъ съ малыми  $\eta$  провисали, и опытъ долженъ былъ скоро прекращаться, я—(71) и (73)—трубки (иногда—стерженьки), горизонтальныя—при не очень малой, сравнительно съ длиною, толщинѣ стѣнокъ или при очень большомъ  $\eta$ —и вертикальныя—при малой толщинѣ стѣнокъ. Въшнюю силою являлся во всѣхъ случаяхъ вѣсъ нѣкотораго груза.

Кромѣ того Барусъ произвелъ очень много наблюдений <sup>3)</sup> надъ вліяніемъ различныхъ обстоятельствъ на внутреннее треніе,—главнымъ образомъ, желѣза и стали—по особому дифференціальному методу, въ которомъ сила, вызываемая крученіемъ одной проволоки, уравнивалась силою, вызываемою крученіемъ другой—, обыкновенно, почти абсолютно упругой—проволоки; по быстротѣ измѣненія угла поворота мѣста скрѣпленія обѣихъ проволокъ онъ судилъ объ ихъ «относительной вязкости». Замѣчу, что продолжительность опытовъ была у Баруса, какъ при относительныхъ, такъ и при абсолютныхъ опредѣленіяхъ, недостаточною, если принять во вниманіе порядокъ величины  $\eta$  для стали.

Опредѣленія  $\eta$  по способу измѣренія времени релаксаціи, какъ указано въ концѣ § 2, являются пока мало достовѣрными по причинѣ непровѣренности самой релаксаціонной теоріи. Въ частности опредѣленія Рейгера—(25)—(30) и (67)—(69)—основываются не на значеніяхъ модуля сдвига  $N$ , полученныхъ непосредственно изъ опыта, а на значеніяхъ, вычисленныхъ по опредѣленному изъ опыта значенію модуля Юнга и предположеннымъ для желатины (0.5) и для канифоли (отъ 0.3 до 0.5) значеніямъ коэффиціента Пуассона; поэтому значенія (68)—(69) даны въ видѣ двухъ предѣловъ. Результаты Рейгера взяты мною изъ его статьи въ *Phys. Zeits.* (14), а не изъ его диссертации (13), гдѣ, повидимому, онъ ошибочно, при вычисленіи  $T$ , бралъ обыкновенные логарифмы вмѣсто натуральныхъ. Обрашаемъ вниманіе на то, что для канифоли получились величины, представляющіяся несоразмѣрно большими.

§ 4. Результаты опредѣленій коэффиціента внутренняго тренія льда. Такъ какъ настоящая работа посвящена изученію внутренняго тренія льда, то работы, относящіяся къ этому вопросу, выдѣлены здѣсь въ цѣляхъ болѣе подробнаго разсмотрѣнія. При этомъ мы остановимся только на тѣхъ, въ которыхъ авторы вычисляютъ

<sup>3)</sup> Кромѣ (58), (69) и (70) см. *Amer. Journ. of. Sc.* (3) 34, p. 1—19, 175—187. 1887; (3) 36, p. 178—208. 1888; (3) 39, p. 234—235. 1890; (3) 44 p. 255 1892; *Phil. Mag.* (5) 26, p. 183—217. 1888; (5) 27, p. 155—178. 1889; *Bull. U. S. Geolog. Survey*, № 94, pp. 138. 1892.



коэффициентъ внутренняго тренія или намѣревались произвести такія вычисленія, но по какимъ-либо причинамъ отказались отъ этого намѣренія. Работы же, хотя и заключающія въ себѣ нѣкоторый матерьялъ для такихъ опредѣленій, но не предназначавшіяся для этого, мы оставимъ въ сторонѣ—равно, какъ и тѣ многочисленныя изслѣдованія «пластичности» льда, въ которыхъ не всѣ обстоятельства опыта подвергались измѣренію.

Необходимо съ самаго начала имѣть въ виду, что вопросъ о внутреннемъ треніи льда осложняется тѣмъ, что ледъ—тѣло кристаллическое. Когда парообразная вода обращается въ твердое состояніе, получаютъ кристаллики гексагональной системы, имѣющіе видъ звѣздочекъ и пластинокъ. Такого же типа ледъ получается въ верхней коркѣ, покрывающей поверхность воды при охлажденіи воздуха ниже  $0^{\circ}$ ,—вѣроятно, путемъ роста попавшихъ туда такихъ кристалликовъ. Когда же вода подъ этою коркою, въ которой оси отдѣльныхъ кристалликовъ расположены беспорядочно, но въ горизонтальной плоскости, достаточно переохладится, то подъ этою коркою начинаютъ нарастать одноосные кристаллы льда, оси которыхъ располагаются вертикально, т. е. нормально къ поверхности замерзанія. Разростаніе этихъ ядеръ кристаллизаціи идетъ, по видимому, и внизъ, и въ стороны, причемъ въ стороны нарастаніе каждаго отдѣльнаго кристалла происходитъ до встрѣчи съ другимъ нарастающимъ кристалломъ; при нарастаніи же внизъ предѣлъ толщины льда зависитъ отъ температуры воздуха и воды, теплопроводности льда и снѣга надъ нимъ, быстроты теченія воды и т. п. Боковыя границы между отдѣльными кристаллами, близкія обыкновенно по формѣ къ вертикальнымъ плоскостямъ, ясно обнаруживаются при таяніи льда или поляризационными приборами.

Снѣгъ же, выпавшій на землю въ такихъ мѣстахъ, гдѣ убыль отъ таянья меньше прибыли отъ выпаденія, образуетъ путемъ смерзанія ледъ ледниковый, перемѣщающійся затѣмъ внизъ по склонамъ долинъ и имѣющій зернистое строеніе. Каждое зерно представляетъ собою отдѣльный кристаллъ съ неправильными очертаніями и съ осью, ориентировка которой для различныхъ кристалловъ различна. Величина зерна въ одномъ и томъ же ледникѣ тѣмъ больше, чѣмъ ближе зерно къ языку ледника. Границы зеренъ обнаруживаются либо поляризационными приборами, либо при таяніи ледниковаго льда.



Первою работою, въ которой описываются опыты, предназначенные для опредѣленія *коэффициента* внутренняго тренія льда, является работа Коха (74). Онъ сдѣлалъ въ Лабрадорѣ нѣсколько опытовъ надъ рѣчнымъ льдомъ по способу Обермайера, — измѣряя быстроту уменьшенія высоты цилиндрика льда, — но не вычислилъ изъ этихъ наблюденій значеній  $\eta$ , вѣроятно, по той причинѣ, что считалъ ихъ предварительными. Вытекающія изъ этихъ немногочисленныхъ наблюденій величины  $\eta$ , вычисленные по формулѣ (17), приведены подъ номерами (1) — (3) въ таблицѣ (25), въ которой, въ противоположность таблицѣ (24), я не ограничивался для каждой серии наблюденій при различныхъ температурахъ приведеніемъ двухъ результатовъ, соответствующихъ крайнимъ температурамъ опыта, а приводилъ результаты наблюденій при каждой температурѣ опыта.

Слѣдующею работою, давашею матерьялъ для вычисленія значения  $\eta$  для льда, была работа Мак-Коннелля и Кидда (75), которые произвели рядъ тщательныхъ измѣреній надъ быстротою растяженія и сокращенія подъ вліяніемъ постоянной силы цилиндровъ изъ льда, какъ рѣчнаго и искусственнаго, такъ и ледниковаго. Послѣдніе опыты послужили Де-Марки (59) для вычисленія изъ нихъ значеній  $\eta$  для ледниковаго льда.

Опыты надъ ледниковымъ льдомъ обнаружили, по мнѣнію авторовъ, необыкновенную измѣнчивость («extraordinary variability», с. с., р. 333) явленія, которую они усматривали, повидимому, въ непостоянствѣ скорости измѣненія размѣровъ. Непостоянство это выражалось однако главнымъ образомъ въ постепенномъ уменьшеніи скорости растяженія до нѣкоторой величины, приблизительно постоянной (варьирующей только отъ измѣненій температуры) въ каждомъ изъ опытовъ, продолжительность которыхъ достигла въ одномъ случаѣ 23 дней. Лишь въ одномъ опытѣ (кусокъ D) быстрота не уменьшалась, но стала очень быстро расти; впрочемъ и тутъ получился ходъ измѣненій скорости, который представляется мнѣ нормальнымъ, когда было произведено уменьшеніе натяженія съ  $2 \cdot 50 \frac{\text{кгг.}}{\text{см.}^2}$  до  $1 \cdot 80 \frac{\text{кгг.}}{\text{см.}^2}$ .

Хотя тѣ допущенія, которыя дѣлаетъ Де-Марки при своихъ вычисленіяхъ (см. выше стр. 199), кажутся мнѣ совершенно неправильными, я перечислилъ по той же формулѣ (15) всѣ тѣ изъ наблюденій Мак-Коннелля и Кидда, въ которыхъ очевидно было наступленіе стационарнаго движенія; результаты приведены въ таблицѣ

(25) подъ номерами (4)—(24). Де-Марки же (I. с., р. 285) бралъ и минимальныя, и максимальныя скорости <sup>1)</sup>, и указываетъ лишь предѣлы—значеніе (25) таблицы (25),—между которыми должна была бы заключаться величина  $n$ . Эти предѣлы содержатъ въ себѣ кромѣ того ошибку вычисленія: авторъ, переходя къ абсолютнымъ единицамъ, смѣшалъ силу-граммъ и массу-граммъ; правильное вычисленіе дало бы не предѣлы  $10^{11}$ — $10^{12}$ , а предѣлы  $10^{14}$ — $10^{15}$ . Значеніе (4) относится къ растяженію стержня А изъ ледниковаго льда, (5)—(13)—къ растяженію стержня С, (14)—(16)—къ растяженію стержня D, (17)—къ растяженію ледяной сосульки (icicle), а (18)—къ растяженію стержня озернаго льда, вырѣзанному перпендикулярно къ поверхности замерзанія. Значенія (19) — (21) выведены изъ средней быстроты сдавливанія трехъ кусковъ ледниковаго льда, а значенія (22)—(24)—трехъ кусковъ рѣчного льда, перпендикулярнаго къ поверхности замерзанія, причемъ я пользовался формулою (16), а не формулою (15), какъ это дѣлалъ Де-Марки.

Въ разсмотрѣнной работѣ Мак-Коннелль утверждалъ, что одиночный кристаллъ льда не можетъ быть пластичнымъ, и считалъ тѣ незначительныя измѣненія размѣровъ, которыя наблюдалъ онъ и Киддъ въ случаѣ перпендикулярности <sup>2)</sup> оптической оси длинѣ цилиндровъ,—ошибкою наблюденій. Для окончательнаго выясненія этого вопроса на опытѣ авторъ предпринялъ въ слѣдующемъ году рядъ опытовъ (57) надъ прогибомъ стержней рѣчного льда и обнаружилъ, что подъ дѣйствіемъ постоянной силы на средину подпертаго у концовъ стержня, длина котораго параллельна оптической оси, происходитъ главнымъ образомъ не изгибъ этого стержня, какъ цѣлаго, а вертикальное смѣщеніе другъ относительно друга слоевъ, бывшихъ перпендикулярными къ длинѣ, причемъ оптическая ось остается перпендикулярною къ этимъ слоямъ. Это явленіе «трансляціи», изученное многими авторами и особенно тщательно Мюгге, какъ по отношенію ко льду (77), такъ и по отношенію къ

<sup>1)</sup> Въ первой, второй и третьей строкахъ четвертаго столбца таблицы Де-Марки стоятъ «giogni» вмѣсто «oge».

<sup>2)</sup> Авторы сопоставляли съ направленіемъ силы иногда направленіе оптической оси, иногда—направленіе «колоннъ» (columnne), т. е. нормалей къ поверхности замерзанія. Такъ какъ они имѣли, повидимому, дѣло чаще съ самыми поверхностными слоями, гдѣ оптическая ось параллельна, а не перпендикулярна къ поверхности замерзанія, какъ въ болѣе глубокихъ слояхъ (I. с., р. 334), то въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно заподозрить, что авторъ неправильно говоритъ о перпендикулярности оптической оси къ длинѣ вмѣсто параллельности и наоборотъ.



яду другихъ кристалловъ (76), можетъ для подобныхъ случаевъ служить оправданіемъ той упрощенной теоріи, которая указана въ § 2.

Мак-Коннелль въ концѣ своей работы даетъ эту теорію и выводитъ формулу (14), называя величину, обратную коэффициенту внутренняго тренія, «коэффициентомъ пластичности», но не вычисляетъ его ввиду его зависимости отъ силы, отъ температуры, а также отъ предыдущей исторіи стержня, Главнымъ же препятствіемъ, по моему мнѣнію, является то, что авторъ сравнительно часто мѣнялъ нагрузку и потому былъ почти всегда далекъ отъ стаціонарности. Для сравненія я всетаки вычислилъ  $\eta$  для послѣднихъ стадій такихъ трехъ опытовъ, гдѣ послѣ большого груза ставался висѣть довольно долго меньшій. Значенія (26) и (28) относятся къ прогибу стержней съ вертикальною оптической осью, значеніе (27)—къ прогибу стержня съ оптической осью, расположенною горизонтально и перпендикулярно къ длинѣ.

Значеніе (29), приводимое Гессомъ (77), какъ результатъ, найденный Мак-Коннеллемъ, вычислено, вѣроятно, имъ самимъ—и съ тою же ошибкою, какую сдѣлалъ Де-Марки при вычисленіи значенія (25). Эти два значенія заключены въ таблицѣ (25) для отличія въ скобки.

Значеніе (30) выведено Де-Марки изъ измѣреній скорости течения льда въ ледникахъ на основаніи предложенной имъ теоріи этого движенія. Не входя въ этомъ мѣстѣ настоящей работы въ обсужденіе самой теоріи, отмѣтимъ лишь, что согласіе этого теоретическаго значенія со значеніемъ (25), выведеннымъ Де-Марки изъ наблюденій Мак-Коннелля и Кидда, исчезаетъ при исправленіи указанной выше ошибки.

Такія же наблюденія, какъ Мак-Коннелль, произвелъ надъ прогибомъ стержней искусственнаго и озернаго льда Гессъ, обратившій специальное вниманіе также на законы измѣненія съ теченіемъ времени быстроты деформаціи подъ вліяніемъ постоянной силы. Гессъ различаетъ (63, р. 422 и подробности, 78, р. 17 — 18) три типа движенія: при малыхъ нагрузкахъ, при среднихъ — и при большихъ. При первыхъ быстрота деформаціи обратно пропорціональна времени приложенія силы, и, слѣд., величина коэффициента внутренняго тренія, соотвѣтствующая опредѣленію III, прямо пропорціональна этому времени; при среднихъ нагрузкахъ устанавливается постоянная быстрота деформаціи, а при большихъ—быстрота деформаціи растетъ пропорціонально времени, и движеніе заканчивается разрушеніемъ стержня. Приводимые Гессомъ результаты



опытовъ относятся отчасти къ третьему типу, а по большей части—къ первому, такъ что соответствующія значенія  $\eta$  слишкомъ малы, если стоять на релаксаціонной точкѣ зрѣнія и считать, что мнѣніе о постепенномъ уменьшеніи быстроты деформаціи образовалось у автора вслѣдствіе недостаточной продолжительности его опытовъ (лишь одинъ разъ достигшей 14 часовъ), при которой не могло проявиться асимптотическое стремленіе быстроты къ постоянной величинѣ—второй типъ движенія по автору,

Въ таблицѣ (25) приведено нѣсколько значеній  $\eta$ , относящихся къ послѣднимъ стадіямъ наиболѣе продолжительныхъ изъ опытовъ Гесса и являющихся поэтому наибольшими въ каждомъ изъ этихъ опытовъ. Значеніе (31) относится къ куску льда, съ оптической осью, параллельною длинѣ, значеніе (32) вычислено мною изъ опыта надъ прогибомъ куска при вертикальномъ положеніи оси, значенія (33) и (34)—результаты опыта надъ прогибомъ куска съ осью, расположенною горизонтально и перпендикулярно къ длинѣ. Значеніе (35) относится къ куску искусственнаго льда, состоявшему изъ ряда кристалловъ, оси которыхъ были расположены безъ всякой правильности, значеніе (36)—къ «ледяному цементу» (Eiscement), замороженной смѣси раздробленнаго льда и песка въ равныхъ частяхъ, а значеніе (37)—къ куску льда, образованному сжатіемъ снѣга съ прослойками песка. Замѣчу, что Гессъ, обнаружившій отчетливое различіе между величиною «упругихъ» силъ льда въ различныхъ направленіяхъ, не находитъ разницы въ силахъ внутренняго тренія въ различныхъ направленіяхъ—въ противоположность Мак-Коннеллю и Мюггэ.

Я привожу въ таблицѣ (25) еще предѣлы (38), хотя и выводимые Гессомъ изъ результатовъ его опытовъ, но представляющіе скорѣе заключеніе изъ наблюденій надъ движеніемъ льда въ ледникѣ. Гессъ считаетъ, что величина  $\eta$  растетъ пропорціонально времени приложенія силы и, на основаніи полученныхъ имъ значеній (36) и (37) для смѣсей льда съ пескомъ при продолжительности опыта соответственно въ 25 минутъ и въ 7 часовъ, вычисляетъ «для медленно текущихъ ледниковъ, у которыхъ отдѣльныя части приблизительно на протяженіи одного года находятся подъ дѣйствіемъ почти постоянныхъ силъ <sup>3)</sup>» значенія  $\eta$ , относящіеся къ періоду дѣйствія силы въ 1 годъ. Полученные предѣлы для  $\eta$  <sup>4)</sup> онъ считаетъ гораздо ближе соответствующими дѣй-

<sup>3)</sup> 78, p. 20; такого же рода соображенія см. 63, p. 431.

<sup>4)</sup> Въ книгѣ о глетчерахъ (78, p. 20) предѣлы еще шире:  $10^{15}$ — $10^{17}$ .

Т А Б Л И Ц А (25).

Опредѣленія коеффиціента внутренняго тренія льда.

А в т о р ь.	М е т о д ъ.	Опр.	θ° С.	η $\frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$
Koch, 1885. 74, p. 328 . . .	Сдавливаніе . . . . .	III {	— 5·7	* 38·5 . 10 <sup>11</sup>
			— 2·5	* 1·94 . 10 <sup>11</sup>
			— 0·9	* 0·10 . 10 <sup>11</sup>
Mc Connell & Kidd, 1888. 75, p. 355	Растягиваніе . . . . .	I	— 2·0	* 0·19 . 10 <sup>14</sup>
» » » » » p. 353	» . . . . .	{	— 9·0	* 3·46 . 10 <sup>14</sup>
			— 7·0	* 4·00 . 10 <sup>14</sup>
			— 7·8	* 4·00 . 10 <sup>14</sup>
			— 5·0	* 2·14 . 10 <sup>14</sup>
			— 3·8	* 1·55 . 10 <sup>14</sup>
			— 5·6	* 2·50 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·5	* 1·00 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·0	* 0·87 . 10 <sup>14</sup>
» » » » » p. 358	» . . . . .	{	— 3·8	* 0·75 . 10 <sup>14</sup>
			— 10·0	* 0·47 . 10 <sup>14</sup>
			— 8·0	* 0·36 . 10 <sup>14</sup>
			— 7·0	* 0·14 . 10 <sup>14</sup>
» » » » » p. 356	» . . . . .	{	— 1·2	* 1·45 . 10 <sup>14</sup>
			— 4·1	* 9·75 . 10 <sup>14</sup>
» » » » » p. 359	» . . . . .	{	— 6·0	* 0·28 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·0	* 0·18 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·0	* 1·39 . 10 <sup>14</sup>
» » » » » p. 338	Сдавливаніе . . . . .	{	— 6·0	* 76·3 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·0	* 12·7 . 10 <sup>14</sup>
			— 6·0	* 8·5 . 10 <sup>14</sup>
De Marchi, 59, p. 293 . . .	Растягиваніе и сдавливаніе . . . . .	III	— 5·6	(10 <sup>11</sup> —10 <sup>12</sup> )
Mc Konnell, 1891. 57, p. 333 .	Прогибаніе . . . . .	I	— 10·0	* 3·13 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 334 .	» . . . . .	»	— 17·2	* 1·84 . 10 <sup>13</sup>
» » » » » p. 338 .	» . . . . .	»	— 7·8	* 3·35 . 10 <sup>11</sup>
» » Hess, 78, p. 17	» . . . . .	III	—	(1·4·10 <sup>9</sup> —6·10 <sup>10</sup> )
De Marchi, 1897. 59, p. 297 . .	Теченіе по руслу . . .	I	—	10 <sup>11</sup> —10 <sup>12</sup>
Hess, 1902. 63, p. 413 . . . .	Прогибаніе . . . . .	III	— 4·7	1·2 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 415 . . . . .	» . . . . .	»	— 6·5	* 2·4 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 423 . . . . .	» . . . . .	»	+ 0·4	1·0 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 423 . . . . .	» . . . . .	»	— 2·8	2·7 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 419 . . . . .	» . . . . .	»	— 2·6	3·7 . 10 <sup>11</sup>
» » » » » p. 419 . . . . .	» . . . . .	»	— 0·3	1·6 . 10 <sup>13</sup>
» » » » » p. 420 . . . . .	» . . . . .	»	— 1·4	1·2 . 10 <sup>13</sup>
» » » » » p. 431 . . . . .	Теченіе по руслу . . .	III	—	10 <sup>16</sup> —10 <sup>17</sup>

ствительности, чѣмъ, напр., предѣлы (29). За критерій при этомъ Гессъ принимаетъ большую или меньшую вѣроятность значеній коэффициента вѣшняго тренія между льдомъ и ложемъ ледника, вычисляемыхъ имъ на основаніи предложеннаго имъ способа приблизительнаго расчета—по значеніямъ  $\eta$ —величины силъ, проявляющихся при теченіи льда въ ледникѣ (63, р. 406). Ввиду этого я привожу значеніе (38), не какъ результатъ опытовъ надъ прогибомъ, а какъ выводъ изъ наблюденій надъ теченіемъ льда по руслу

Я не включаю въ таблицу (25) результатовъ моихъ наблюденій надъ крученіемъ ледяныхъ цилиндровъ и призмъ, сдѣланныхъ и опубликованныхъ въ 1905 (79), такъ какъ эти наблюденія описаны въ связи съ другими моими опытами ниже. Знакомъ \* обозначены въ таблицѣ (25), какъ и въ таблицѣ (24), значенія  $\eta$ , вычисленные мною по даннымъ того или другого изслѣдователя.

Обзоръ таблицы (25) въ связи съ высказанными выше замѣчаніями показываетъ, что, несмотря на сравнительное обиліе работъ, имѣвшихъ цѣлью чисто количественное изученіе явленія внутренняго тренія во льдѣ, врядъ-ли можно было бы вывести какія-либо заключенія изъ имѣющагося матерьяла. Дѣйствительно, изъ помѣщенныхъ въ таблицѣ (25) опредѣленій результаты опытовъ, сдѣланныхъ по способу сдавливанія и растягиванія, являются мало убѣдительными ввиду наличности давленій и связаннаго съ этимъ пониженія температуры плавленія; въ особенности неудаченъ способъ растягиванія изъ за тѣхъ произвольныхъ допущеній, которыя дѣлаютъ при вычисленіи  $\eta$  изъ такихъ наблюденій. Наличие давленій отражается также на результатахъ опытовъ надъ прогибомъ, такъ какъ его всетаки нельзя разсматривать, какъ простой сдвигъ,—даже въ случаѣ параллельности оптической оси длинѣ,—и такъ какъ возможно внѣдреніе въ тѣло прогибаемаго стержня подставокъ, подпирающихъ его, и пластинки, чрезъ посредство которой давить на него грузъ. Во всякомъ случаѣ этотъ методъ лучше остальныхъ, но результаты тѣхъ опытовъ по этому методу, которые приведены въ таблицѣ (25), всетаки мало пригодны изъ-за нестационарности движенія.

Что же касается значеній (30) и (38), выведенныхъ изъ наблюденій надъ движеніемъ льда въ ледникахъ, то достаточно сопоставить эти предѣлы чтобы убѣдиться, что теорія этого движенія недостаточно разработана даже для того, чтобы судить о *порядкѣ* величины коэффициента внутренняго тренія льда.



Разобранные опыты даютъ вмѣстѣ съ тѣмъ указаніе на вѣроятную зависимость силъ внутренняго тренія отъ направленія по отношенію къ оптической оси во льдѣ кристаллическомъ и на извѣстное непостоянство явленія внутренняго тренія во льдѣ зернистомъ ледниковомъ).

При такомъ положеніи вопроса я рѣшаюсь привести ниже результаты своихъ наблюденій надъ силами внутренняго тренія, какъ въ рѣчномъ льдѣ, такъ и во льдѣ ледниковомъ, и попытку физической теоріи движенія льда по наклонному руслу,—рѣшаюсь по тому, что, несмотря на малую точность этихъ наблюденій и теоретическихъ подсчетовъ, они, мнѣ кажется, являются довольно согласными между собою и позволяютъ опредѣлить, по крайней мѣрѣ, вѣроятный порядокъ величины коэффициента внутренняго тренія льда.

## Къ § 1. (Точки зрѣнія на силы внутренняго тренія).

### § 5. Литература предмета.

1. O. E. Meyer. Ueber die Reibung von Flüssigkeiten.  
Pog. Ann. 113, p. 55—86, 193—238, 383—425. 1861.
2. W. Thomson. On the Elasticity and Viscosity of Metals.  
Proc. Roy. Soc. Lond. 14, p. 289—297. 1865 (то же Phil. Mag. (4) 30, p. 63—71. 1865).
3. J. Maxwell. On the Dynamical Theory of Gases.  
Phil. Trans. 157, p. 49—88. 1868 (то же Phil. Mag. (4) 35, p. 129—145, 185—217. 1868).
4. W. Thomson. Elasticity.  
Encyclopaedia Britannica. 9-th Edition. 7, p. 796—825. 1877.
5. J. Butcher. On Viscous Fluids in Motion.  
Proc. Lond. Math. Soc. 8, p. 103—135. 1877.
6. A. v. Obermayer. Ein Beitrag zur Kenntniss der zähflüssigen Körper.  
Sitzber. Wien. Akad. (2) 75, p. 665—679. 1877.
7. Th. Schwedoff. Recherches expérimentales sur la cohésion des liquides.  
Jour. de Phys. (2) 8, p. 341—359. 1889; (2) 9, p. 34—46. 1890 (то же Séanc. Soc. Franç. de Phys. p. 134—152, 186—199. 1899).
8. W. Voigt. Ueber die innere Reibung der festen Körper insbesondere der Krystalle. I.  
Abh. K. Ges. Wiss. zu Gött. 36, pp. 47. 1890.
9. W. Voigt. Bestimmung der Constanten der Elasticität und Untersuchung der innern Reibung für einige Metalle.  
Abh. K. Ges. Wiss. zu Gött. 38, Math-nat. Cl., № 2, pp. 85. 1892.
10. W. Voigt. Bestimmung der Constanten der Elasticität und Untersuchung der innern Reibung für einige Metalle.  
Wied. Ann. 47, p. 671—693. 1892.
11. A. Mesnager. Déformation des métaux (essai d'une théorie).  
C. R. 126, p. 515—517. 1897.
12. A. Mesnager. Les déformations des solides.  
Rapp. Congr. Intern. de Phys. 1. p. 348—362. 1900.

13. *R. Reiger*. Innere Reibung plastischer und fester Körper.  
Inaug. Diss. Braunschweig, Vieweg, pp. 55. 1901.
14. *R. Reiger*. Innere Reibung plastischer und fester Körper.  
Phys. Zeits. 2 p. 213—217. 1901.
15. *L. Natanson*. Sur les lois de la viscosité.  
Bull. Acad. de Cracov. p. 95—111. 1901.
16. *St. Zaremba*. Sur une généralisation de la théorie classique de la viscosité.  
Bull. Acad. de Cracov., p. 380—403. 1903.
17. *St. Zaremba*. Sur une forme perfectionnée de la théorie de la relaxation.  
Bull. Acad. de Cracov., p. 594—614. 1903.
18. *E. Trouton & E. Andrews*. On the Viscosity of Pitch-like Substances.  
Proc. Phys. Soc. Lond. 19, p. 47—57. 1904 (то же Phil. Mag. (6) 7, p. 347—355. 1904).
19. *G. de Metz*. La double Refraction accidentelle dans les liquides.  
Edition «Scientia» № 26. Paris, Gauthier-Villars, pp. 99. 1905.  
(См. также: С. R. 136, p. 604—606. 1903).

## Къ § 2. (Затуханіе колебаній).

20. *W. Weber*. Ueber die Elasticität in Seidenfäden.  
Pog. Ann. 34, p. 247—257. 1835.  
Усматриваетъ причину затуханія крутильныхъ колебаній отчасти въ самомъ тѣлѣ. Ставитъ въ связь съ упругимъ послѣдствіемъ и находитъ подтвержденіе въ затуханіи звуковыхъ колебаній различныхъ тѣлъ.
  21. *W. Weber*. Ueber die Elasticität fester Körper.  
Pog. Ann. 54, p. 1—18. 1841.  
Еще о связи упругаго послѣдствія съ затуханіемъ колебаній и о затуханіи звуковыхъ колебаній.
  1. *O. Meyer*. 1861. см. стр. 217.  
Затуханіе колебаній зависитъ отчасти отъ сопротивленія движенію—нутри подвѣсной проволоки, т. е. также отъ нѣкотораго рода тренія. Вычисленіе коэффиціента внутренняго тренія въ предположеніи пропорціональности силы сопротивленія угловой скорости.
  2. *W. Thomson*. 1865. см. стр. 217.  
Вводитъ понятіе о молекулярномъ треніи въ твердыхъ тѣлахъ или о вязкости *твердыхъ тѣлъ*, какъ о внутреннемъ сопротивленіи измѣненію формы, зависящемъ отъ быстроты этого измѣненія, въ предѣлахъ высокой упругости тѣла. Изъ результатовъ опытовъ студентовъ въ Глазго выводитъ, что логарифмическій декрементъ не зависитъ отъ нагрузки, возрастаетъ съ увеличеніемъ начальной амплитуды, уменьшается при возрастаніи общаго числа совершенныхъ колебаній.
  22. *E. Warburg*. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände.  
Monatsber. Berl. Acad., p. 538—549. 1869.  
О звуковыхъ колебаніяхъ только разсужденія, измѣренія—надъ медленными крутильными колебаніями съ періодомъ въ нѣсколько секундъ. Логарифмическій декрементъ уменьшается съ увеличеніемъ періода.
  23. *F. Braun*. Ueber elastische Schwingungen, deren Amplitude nicht unendlich klein wird.  
Pog. Ann. 151, p. 51—69, 250—267. 1874.  
Логарифмическій декрементъ увеличивается при повышеніи тона, убываетъ съ амплитудою (тѣмъ отчетливѣе, чѣмъ выше тонъ) и зависитъ отъ формы колебанія.
  24. *N. Streintz*. Ueber die Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten.  
Sitzber. Wien Akad. 69, p. 337—378. 1874 (то же—Pog. Ann. 153, p. 387—411. 1874).
- Логарифмическій декрементъ растеть съ повышеніемъ температуры (по

закону  $\lambda = \alpha + \beta\theta$ ), не зависит отъ амплитуды, длины, діаметра и натяженія проволоки, если соответственно мѣнять періодъ; при долговременномъ качаніи и послѣ отжига уменьшается.

25. *Neesen*. Ueber elastische Nachwirkung.

Pog. Ann. 157, p. 579—595. 1876.

Приписываетъ успокоеніе крутильныхъ колебаній стекляныхъ нитей „внутреннимъ молекулярнымъ соотношеніямъ“ (innere Molecularverhältnisse).

26. *G. Pisati*. Sull'elasticità dei metalli a diverse temperature.

Gazz. chim. ital. 6, p. 23—32, 57—88, 176—196. 1876; 7, p. 61—89, 173—188. 1877.

При повтореніи опытовъ логарифмическій декрементъ уменьшается, стремясь асимптотически къ нѣкоторому предѣлу. Попытка найти законъ уменьшенія амплитуды крутильныхъ колебаній проволокъ разныхъ металловъ. Изученіе вліянія растяженія, временнаго нагрѣванія. Рядъ опредѣленій  $\lambda$  при различныхъ температурахъ (быстрое возрастаніе  $\lambda$  съ повышеніемъ температуры).

27. *L. Boltzmann*. Zur Theorie der elastischen Nachwirkung.

Sitzber. Wien. Akad. 70, p. 275—306. 1875 (то же Pog. Ann., Erg. Bd. 7, p. 624—654. 1876).

Вычисляетъ на основаніи даваемой имъ теоріи упругаго послѣдствія, по наблюденіямъ упругаго послѣдствія логарифмическій декрементъ и находитъ изъ опыта довольно согласные съ теоріей результаты.

28. *P. Schmidt*. Ueber die innere Reibung fester Körper.

Wied. Ann. 2, p. 48—66, 241—272. 1877.

Логарифмическій декрементъ не зависитъ отъ длины; зависитъ, повидому, отъ радіуса; при малыхъ амплитудахъ не зависитъ отъ амплитуды, при большихъ возрастаетъ съ уменьшеніемъ амплитуды. Увеличеніе  $\lambda$  съ теченіемъ времени вызывается именно послѣдовательнымъ уменьшеніемъ амплитуды. При температурахъ отъ 0° до 25°  $\lambda$  возрастаетъ пропорціонально повышенію температуры.

29. *Ig. Klemenčič*. Beobachtungen über die elastische Nachwirkung am Glase.

Sitzber. Wien. Akad. 78, p. 481—499. 1879.

Логарифмическій декрементъ не зависитъ отъ амплитуды.

30. *Ig. Klemenčič*, Beitrag zur Kenntniss der inneren Reibung im Eisen.

Sitzber. Wien. Akad. 78, p. 935—942. 1879.

Вліяніе на  $\lambda$  магнитнаго поля (малое), отжиганія и температуры;  $\lambda$  быстро уменьшается съ повышеніемъ температуры.

31. *W. Braun & A. Kurz*. Ueber die Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten.

Rep. d. Phys. 15, p. 561—577. 1879.

Вліяніе времени, температуры. Зависимость отъ длины. Мало отчетливаго въ результатахъ вслѣдствіе непостоянства температуры.

32. *H. Streintz*. Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung, I.

Sitzber. Wien. Akad. 80, p. 397—438. 1879 (то же Rep. d. Phys. 16, p. 476—515. 1880).

Вліяніе нагрузки и времени на  $\lambda$ . Разборъ работъ Schmidt'a и Pisati. Перечисленіе данныхъ послѣдняго автора по отношенію къ вліянію температуры.

33. *Ig. Klemenčič*. Beobachtungen über die Dämpfung der Torsionsschwingungen durch die innere Reibung.

Sitzber. Wien. Akad. 81, p. 791—809. 1880.

Для стальной проволоки  $\lambda$  уменьшается съ уменьшеніемъ періода. Для стекляныхъ стержней  $\lambda$  не зависитъ отъ длины, отъ амплитуды, отъ числа совершенныхъ колебаній; нѣсколько уменьшается при уменьшеніи періода колебаній; при повышеніи температуры возрастаетъ.

34. *W. Braun & A. Kurz*. Ueber die Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten. Zweite Mittheilung.

Rep. d. Phys. 17, p. 233—253. 1881.

Логарифмическій декрементъ уменьшается съ амплитудой, но это влія-



ніе частью или вполнѣ покрывается увеличивающимъ вліяніемъ большой первоначальной амплитуды.

35. *H. Tammén.* Ueber die unifilar aufgehängte Drehwaage.

Rep. d. Phys. 18, p. 348—381. 1882.

Вліяніе времени, числа совершенныхъ колебаній, отдыха, амплитуды.

36. *M. Baumeister.* Experimentelle Untersuchung über Torsionselasticität.

Wied. Ann. 18, p. 578—607. 1883.

Опредѣляя между прочимъ логарифмическій декрементъ при различныхъ нагрузкахъ и при различныхъ періодахъ колебанія. Результаты въ общемъ согласны съ выводами Streintz'a.

37. *H. Tomlinson.* The Influence of Stress and Strain on the Physical Properties of Matter. Part I. Moduli of Elasticity—*continued*. The Viscosity of Metals. (Abstract).

Proc. Roy. Soc. Lond. 38, p. 42—45. 1885.

Вліяніе времени, растяженія, пропусканія тока, намагниченія, отпуска, температуры (при повышеніи температуры отъ 0° до 100°  $\lambda$  для отпущенной желѣзной проволоки уменьшается вдвое).

38. *H. Tomlinson.* The Influence of Stress and Strain on the Physical Properties of Matter. Part I. Elasticity (*continued*). The Effect of Change of Temperature on the Internal Friction and Torsional Elasticity of Metals. (Abstract).

Proc. Roy. Soc. Lond. 40, p. 343—345. 1886.

Даетъ рядъ формулъ для зависимости  $\lambda$  отъ температуры между 0° и 100° для различныхъ металловъ:  $\lambda$  сначала уменьшается, затѣмъ возрастаетъ. Температура минимума  $\lambda$  для большинства отпущенныхъ металловъ между 0° и 100°, для большинства протянутыхъ проволокъ—ниже 0°.

39. *H. Tomlinson.* On certain Source of Error in Connection with Experiments on Torsional Vibrations.

Phil. Mag. (5) 22, p. 414—419. 1886.

Указаніе ряда мѣшающихъ обстоятельствъ.

40. *H. Tomlinson.* The Influence of Stress and Strain on the Physical Properties of Matter. Part I. Elasticity (*continued*). The Internal Friction of Metals.

Phil. Trans. 177, p. 801—837. 1887.

Логарифмическій декрементъ не зависитъ ни отъ амплитуды, ни отъ времени, если амплитуда не велика; увеличивается съ увеличеніемъ періода колебаній; не зависитъ отъ длины и радіуса. Вліяніе растяженія, отжига, отдыха.

41. *H. Tomlinson.* The Permanent and Temporary Effects on some of the Physical Properties of Iron, produced by raising the Temperature to 100° C.

Phil. Mag. (5) 23, p. 245—252. 1887.

Вліяніе на  $\lambda$  времени, числа совершенныхъ колебаній, отжига. Отъ амплитуды и періода колебаній  $\lambda$  не зависитъ (если амплитуда не велика, проволока отдохнула, и общее число совершенныхъ колебаній значительно); при повышеніи температуры отъ 0° до 98°  $\lambda$  для отпущенной желѣзной проволоки уменьшается въ 4 раза, а затѣмъ возрастаетъ.

42. *H. Tomlinson.* The Influence of Stress and Strain on the Physical Properties of Matter. Part I. Elasticity (*continued*). The Effect of Magnetisation on the Elasticity and the Internal Friction of Metals.

Phil. Trans. (A) 179, p. 1—26. 1889.

Вліяніе намагниченія.

43. *Г. Шебуевъ.* Къ теоріи упругаго послѣдствія.

Собр. прот. зас. секціи физ.-мат. наукъ Общ. Ест. при И. Каз. Univ. 7, p. 241—259. 1889.

Подбираетъ законъ расходованія внутренней энергіи деформированнаго тѣла такъ, чтобы получились законы упругаго послѣдствія, данные Kohlrausch'емъ и Boltzmann'омъ. Разсматриваетъ съ этой точки зрѣнія вопросъ о затуханіи крутильныхъ колебаній.

44. *A. Koch.* Ueber die Dämpfung der Torsionsschwingungen von verschiedenen Metalldrähten.

Wied. Ann. 36, p. 122—145. 1889.

Логарифмическій декрементъ возрастаетъ съ періодомъ, не зависитъ

отъ амплитуды и стремится, уменьшаясь, къ нѣкоторому предѣлу при увеличеніи числа колебаній.

45. *A. Mallock*. The Physical Properties of Vulcanised India-Rubber.

Proc. Roy. Soc. Lond. 46, p. 233—249. 1890.

Есть опредѣленія  $\lambda$ .

8. *W. Voigt*. 1890. см. стр. 217.

Принимаетъ силы внутренняго тренія пропорціональными скорости и проявляющимися въ предѣлахъ упругости. Разсматриваетъ вопросъ о числѣ коэффициентовъ внутренняго тренія для различныхъ системъ кристалловъ.

9. *W. Voigt*. 1892. см. стр. 217.

Считаетъ, что затуханіе колебаній можетъ вызываться и внутреннимъ треніемъ, и упругимъ послѣдствіемъ. Вычисляетъ коэффициентъ внутренняго тренія для тѣхъ металловъ, для которыхъ явленіе соотвѣтствуетъ теоріи внутренняго тренія.

10. *W. Voigt*. 1892. см. стр. 217.

Сокращенное и исправленное изложеніе предыдущихъ двухъ работъ.

46. *M. Cantone*. Sui cicli chiusi di deformazione e sull'attrito interno.

Rendic. d. Accad. dei Lincei (5) 3 (1), p. 62—69. 1894 (также Nuovo Cim. (4) 1, p. 21—25. 1895).

Оспариваетъ точку зрѣнія *W. Weber'a* и другихъ, приписывающихъ затуханіе колебаній вліянію упругаго послѣдствія, и взглядъ *Voigt'a*, признающаго одновременное существованіе упругихъ силъ и силъ внутренняго тренія. Предполагаетъ, что причиною затуханія является гистерезисъ при циклическихъ измѣненіяхъ силы.

47. *M. Cantone*. Sull'attrito interno dei metalli.

Rendic. d. Accad. dei Lincei. (5) 3 (2), p. 122—129. 1894 (то же подробнѣе Nuovo Cim. (4) 1, p. 165—183, 205—219. 1895).

Сопоставляетъ значенія логарифмическихъ декрементовъ съ площадями кривыхъ гистерезиса и находитъ весьма порядочное согласіе. Считаетъ излишнимъ прибѣгать къ чисто гипотетическому свойству твердыхъ тѣлъ — сопротивленію, пропорціональному быстротѣ деформациі.

48. *W. Peddie*. On Torsional Oscillations of Wires.

Phil. Mag. (5) 38, p. 36—55. 1894 (то же Trans. Roy. Soc. Edinb. 38, p. 611—630. 1896).

Даетъ формулу, выражающую законъ послѣдовательнаго уменьшенія амплитуды при начальной амплитудѣ, превышающей предѣлъ упругости. Вліяніе начальной амплитуды и времени.

49. *J. Thompson*. On the Period and logarithmic Decrement of a Continuously Vibrating Wire.

Phys. Rev. 8, p. 141—151. 1899.

При поддерживаніи амплитуды постоянно логарифмическій декрементъ не измѣняется съ теченіемъ времени. Большой предварительный размахъ увеличиваетъ  $\lambda$ , чѣмъ и объясняется утомляемость въ опытахъ, разобранныхъ *W. Thompson'омъ* (см. 2 и 4).

50. *W. Peddie*. Note on Mr Joseph O. Thompson's Results regarding Vibrating Wires.

Proc. Roy. Soc. Edinb. 22, p. 598—600. 1899.

Указываетъ, что его проволоки давали инныя явленія, чѣмъ проволоки у *Thompson'a*.

51. *W. Peddie*. On Torsional Oscillations of Wires.

Trans. Roy. Soc. Edinb. 39, p. 425—455. 1900 (Abstract—Proc. Roy. Soc. Edinb. 22, p. 212—215. 1900).

Даетъ формулу послѣдовательнаго измѣненія амплитуды, которая обни мала бы вліяніе амплитуды и времени.

52. *A. Gray, V. Blyth & J. Dunlop*. On the Effects of Changes of Temperature on the Elasticities and Internal Viscosity of Metal Wires.

Proc. Roy. Soc. Lond. 67, p. 180—197. 1901.

Рядъ діаграммъ, изображающихъ уменьшеніе амплитуды крутильныхъ колебаній различныхъ металлическихъ проволокъ при различныхъ періодахъ

колебанія и температурахъ. Во всѣхъ случаяхъ колебанія затухаютъ быстрѣе при болѣе высокой температурѣ.

53. *A. Gray & A. Wood.* On the Effect of a Longitudinal Magnetic Field on the Internal Viscosity of Wires of Nickel and Iron, as shown by Change of Rate of Subsidence of Torsional Oscillations.

Proc. Roy. Soc. Lond. 70, p. 294—302. 1902.

Рядъ диаграммъ.

54. *W. Peddie.* The Torsional Constants of Iron and Steel. (Abstract).

Proc. Roy. Soc. Edinb. 23, p. 16. 1902.

Вліяніе отжига. Повѣрка предложеннаго раньше (51) закона для желѣза и стали.

55. *W. Peddie.* On the Law of Elastic Fatigue.

Proc. Roy. Soc. Edinb. 23, p. 70. 1902.

Изученіе вліянія числа совершенныхъ колебаній.

56. *F. Horton.* On the Modulus of Torsional Rigidity of Quartz Fibres and its Temperature-Coefficient (Abstract).

Proc. Roy. Soc. Lond. 74, p. 401—402. 1905.

Внутреннее треніе очень мало. Отъ 15° до 100°  $\lambda$  почти постоянно: затѣмъ медленно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры до 650°; а далѣе возрастаетъ настолько быстро, что при 1060° колебанія аперіодичны. Отъ амплитуды  $\lambda$  не зависитъ.

## (Другіе методы опредѣленія коэффиціента внутреннего тренія).

6. *Obermayer.* 1877. см. стр. 217.

57. *J. Mc. Connell.* On the Plasticity of an Ice Crystal.

Proc. Roy. Soc. Lond. 49, p. 323—343. 1891.

58. *C. Barus.* The Viscosity of Solids.

Bull. U. S. Geolog. Survey. № 71, pp. XII+139. 1891.

59. *L. De Marchi.* L'attrito interno nel movimento dei ghiacciai.

Rendic. Istit. Lombardo. (2) 30, p. 284—303. 1897.

60. *G. Tammann.* Ueber die Viscosität unterkühlten Flüssigkeiten.

Zeits. phys. Chem. 28, p. 17—32. 1899.

13 и 14. *Reiger.* 1901. см. стр. 218.

61. *W. Spring.* Propriétés des solides sous pression, diffusion de la matière solide, mouvements internes de la matière solide.

Rapp. Congr. Intern. de Phys. 1, p. 402—431. 1900.

62. *G. Tammann.* Ueber die Ausflussgeschwindigkeit krystallinischer Stoffe.

Ann. d. Phys. (5) 7, p. 198—224. 1902.

63. *H. Hess.* Elasticität und innere Reibung des Eises.

Ann. d. Phys. (5) 8, p. 405—431. 1902.

64. *L. Natanson.* Sur la déformation d'un disque plastico-visqueux.

Bull. Acad. de Cracov. p. 494—512. 1902.

65. *M. Segel.* Über eine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper.

Phys. Zeits. 4, p. 493—494. 1903.

18. *Trouton & Andrews.* 1904. см. стр. 218.

66. *A. v. Obermayer.* Versuche über den Ausfluss fester Körper insbesondere des Eises, unter hohem Drucke.

Sitzber. Wien. Acad. 113, IIa, p. 511—566. 1904.

67. *B. Weinberg.* On Some Methods for studying the Viscosity of Solids.

Proc. Phys. Soc. Lond. 19 p. 472—474. 1904.

68. *B. Вейнбергъ.* Замѣтка о вліяніи температуры на внутреннее треніе въ твердыхъ тѣлахъ.

Зап. И. Нов. Univ. 102, p. 159—192. 1906.



### Въ § 3. (Результаты опредѣленія коэффициента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ, кромѣ льда).

69. *C. Barus*. The Change of Order of Absolute Viscosity encountered on passing from Fluid to Solid.

Phil. Mag. (5) 29, p. 337—355. 1890.

58. *Barus*. 1891. см. стр. 222.

10. *Voigt*, 1892. см. стр. 217.

70. *C. Barus*. Isothermals, Isopiestic and Isometrics relative to Viscosity. Amer. Journ. of Science. (3) 45, p. 87—96. 1893.

71. *Heydweiller*. Zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper.

Wied. Ann. (4) 63, p. 56—60. 1897.

60. *Tammann*. 1899. см. стр. 222.

13 и 14. *Reiger*, 1901. см. стр. 218.

63. *Hess*. 1902. см. стр. 222.

65. *Segel*. 1903. см. стр. 222.

17. *Trouton & Andrews*, 1904. см. стр. 218.

72. *Б. Вейнбергъ*. Нѣкоторые способы опредѣленія коэффициента внутренняго тренія твердыхъ тѣлъ (предварительное сообщеніе).

Журн. Рус. Физ.-Хим. Общ. 36, p. 47—48. 1904.

66. *Obermayer*. 1904. см. стр. 222.

73. *R. Reiger*. Über die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes bei zähflüssigen und festen Körper.

Ann. d. Phys. (4) 19, p. 985—1006. 1906.

### Въ § 4. (Результаты опредѣленій коэффициента внутренняго тренія льда).

74. *K. Koch*. Beiträge zur Kenntniss der Elasticität des Eises.

Ber. naturw. Ges. zu Freiburg. 8, (3), p. 314—329. 1885 (то же Wied. Ann. (4) 25, p. 438—450. 1885).

75. *Mc Connell & D. Kidd*. On the Plasticity of Glacier and other Ice.

Proc. Roy. Soc. Lond. 44, p. 331—367. 1888.

57. *Mc Connell*. 1891. см. стр. 222.

59. *De Marchi*. 1897. см. стр. 222.

76. *O. Mügge*. Ueber Translationen und verwandte Erscheinungen in Krystallen.

N. Jahrb. f. Miner. 1, p. 71—159. 1898.

77. *O. Mügge*. Weitere Versuche über die Translationsfähigkeit des Eises nebst Bemerkungen über die Bedeutung der Structur des grönländischen Inlandeises.

N. Jahrb. f. Miner. 2, p. 80—98. 1900.

63. *Hess*. 1902. см. стр. 222.

78. *H. Hess*. Die Gletscher.

Braunschweig, Vieweg, pp. XI+426. 1904.

79. *B. Weinberg*. Über die innere Reibung des Eises

Ann. d. Phys. (4) 18, p. 81—91. 1905.

### Въ главѣ IV. (Теоретическое вычисленіе коэффициента внутренняго тренія льда по скорости теченія ледниковъ).

80. *L. Graetz*. Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten in Röhren.

Zeits. f. Math. u. Phys. 25, p. 316—335, 375—404. 1880.

81. *A. Odin*. Essai d'une application des principes de la mécanique à l'écoulement des glaciers.

Bull. soc. Vaud. d. sc. nat. (3) 24, p. 33—63. 1888.

59. *De Marchi*, 1897. см. стр. 222.

82. *S. Finsterwalder*. Der Vernagtferner, seine Geschichte und seine Vermessung in den Jahren 1888 und 1889.  
Wiss. Ergänzungshefte z. Zeits. d. D. u. Ö. Alpenvereins. 1, Heft 1, p. 1—96. 1897.
83. *A. Blümcke & H. Hess*. Untersuchungen am Hintereisferner.  
Wiss. Ergänzungshefte z. Zeits. d. D. u. Ö. Alpenvereins. 1, Heft 2, p. 1—87. 1899.
63. *Hess*. 1902. см. стр. 222.
78. *Hess*. 1904. см. стр. 222.
84. *A. Blümcke & H. Hess*. Tiefbohrungen am Hintereisferner.  
Mitt. d. D. u. Ö. Alpenvereins, № 4. 1905.

(Продолжение слѣдуетъ).

---

# ПРОТОКОЛЬ

243 (293)-го засѣданія Физическаго Отд. Р. Ф.-Х. О.

11-го апрѣля 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 25 членовъ.

1) Н. А. Гезехусъ открываетъ собраніе рѣчью, посвященной памяти П. Кюри, внезапно скончавшагося 6 (19) апрѣля въ Парижѣ.

Пьеръ Кюри, сынъ врача, родился въ 1859 г. Въ 1881 г. имъ совместно съ его братомъ, Жакомъ К., было открыто явленіе пьезо-электричества, а затѣмъ въ 1889 г.—электрическое расширение кварца. Изъ дальнѣйшихъ его работъ замѣчательны «О симметріи физическихъ явленій» (J. d. Ph. 1894), изслѣдованіе магнитныхъ свойствъ кислорода при различныхъ температурахъ (С. R. 1894) и радиоактивныхъ тѣлъ. При его сотрудничествѣ супругою его, Кюри-Складовскою, былъ открытъ радій.

На экранѣ былъ показанъ портретъ покойнаго.

И. И. Боргманъ предлагаетъ послать г-жѣ Кюри телеграмму отъ имени Физическаго Отдѣленія съ выраженіемъ соболѣзнованія въ постигшемъ ее горѣ.

Предложеніе принято единогласно.

2) Н. А. Гезехусъ сообщаетъ, что 16 апрѣля въ 2 часа дня предполагено устроить соединенное засѣданіе Р. Ф.-Х. О. по поводу 200-лѣтія со дня рожденія В. Франклина.

3) Н. А. Гезехусъ сообщаетъ о полученіи отъ Императорской Академіи Наукъ согласія на высылку въ бібліотеку Физич. Отд. изданій Академіи. Постановлено благодарить Академію отъ имени Отдѣленія.

4) Отъ имени В. В. Николаева К. К. Баумгартъ читаетъ: «Описаніе случая удаленія парамагнитнаго тѣла отъ магнитной полюсной поверхности; теорія магнитныхъ дальнѣйствій Кулона и возрѣніе Фарадея».

«Цѣлью опыта было обнаружить несостоятельность полюсной теоріи дальнѣйствій Кулона къ объясненію такого простого явле-



нія, какъ движеніе парамагнитнаго тѣла вблизи м. полюса. По этой теоріи, каждый элементарный полюсъ есть центръ радіаціи прямолинейныхъ магнитныхъ силовыхъ линій, причемъ предполагается полная независимость радіацій другъ отъ друга при совмѣстномъ существованіи нѣсколькихъ полюсовъ. По этой теоріи, результирующее дѣйствіе какой либо полюсной поверхности на м. тѣло должно проявиться стремленіемъ тѣла приблизиться къ нѣкоторымъ частямъ полюса до прикосновенія, и еслибы, по особымъ условіямъ опыта тѣло удалилось отъ полюса, то встрѣтилось бы затрудненіе въ объясненіи такого факта. По Фарадею, изъ cadaго элемента полюсной поверхности отходитъ одинъ элементарный, безконечно тонкій снопъ криволинейныхъ м. линій и, затѣмъ, предполагается полная зависимость совмѣстно существующихъ сноповъ, опредѣляющая ихъ форму и напряженіе; наконецъ, еслибы оказалось, что въ какомъ нибудь мѣстѣ околополюснаго пространства существуетъ сгущеніе линій, то парамагнитное тѣло, при достаточной своей подвижности, должно двинуться къ этому мѣсту, хотя бы, при этомъ, ему и пришлось удалиться отъ полюсной поверхности. Если первоначальное положеніе тѣла было между мѣстомъ сгущенія и полюсомъ, то оно удалится отъ послѣдняго; если же оно находилось за этимъ мѣстомъ, то оно, приближаясь къ полюсу, не перейдетъ однако мѣста сгущенія линій и не прикоснется къ полюсу.

*Описаніе опыта.* Два плоскіе круглые одноименно намагниченные полюса магнита устанавливаются одинъ противъ другого на разстояніи около 20 мм.; оказывается, что вслѣдствіе взаимнаго отталкиванія системъ линій, исходящихъ отъ cadaго полюса, образуются, въ каждой меридіональной плоскости, проходящей черезъ діаметры полюсовъ, на нѣкоторомъ разстояніи отъ послѣднихъ, мѣста сгущенія м. линій, а, въ такомъ случаѣ, м. тѣла, помѣщенные въ вертикальной плоскости, раздѣляющей противуположныя полюсныя поверхности, между послѣдними и мѣстами сгущенія, должны удалиться отъ полюсовъ; при нахожденіи м. тѣлъ за мѣстами сгущенія, они приблизятся къ полюсамъ, но остановятся на нѣкоторомъ разстояніи; *мѣста сгущеній играютъ роль самостоятельныхъ полюсовъ.*

*Установка опыта.* Въ вертикальной плоскости, проходящей между одноименными полюсами и параллельной полюснымъ плоскостямъ, подвѣшиваютъ на длинныхъ коконахъ, двѣ маленькія стеклянныя колбочки, наполненныя хлорнымъ желѣзомъ и имѣющія

діаметръ около 10 мм. такъ, чтобы центры колбочекъ располагались на уровнѣ горизонтальнаго діаметра круглыхъ полюсныхъ плоскостей, при чемъ одна колбочка, находясь близъ обоихъ полюсовъ, все таки почти вся выходитъ внаружу, за края полюсовъ, а другая отстоитъ значительно далѣе, за мѣстомъ сгущеній. Дѣйствительныя положенія колбочекъ опредѣляются попытками.

*Заключеніе. Нельзя опредѣлять парамагн. тѣло, какъ притягивающееся къ полюсу».*

Затѣмъ К. К. Баумгартъ демонстрируетъ опытъ, описываемый авторомъ доклада.

И. И. Боргманъ указываетъ, что результатъ опыта можетъ быть выведенъ и на основаніи закона Кулона.

5) В. Ф. Миткевичъ дѣлаетъ сообщеніе «Къ вопросу о такъ называемыхъ токахъ релаксаціи».

Сообщеніе вызываетъ крайне оживленный обмѣнъ мнѣній со стороны многихъ присутствующихъ.

6) А. Л. Гершунъ дѣлаетъ сообщеніе «Къ изложенію теоріи электродвигателя».

О. Д. Хвольсонъ замѣчаетъ, что у учащихся можетъ возникнуть сомнѣніе, примѣнимы ли полученныя докладчикомъ для взятаго имъ частнаго, простаго случая формулы въ болѣе сложныхъ случаяхъ имѣющихъ мѣсто на практикѣ.

Докладчикъ указываетъ, что переходъ къ сложному якору электродвигателя затрудненій не представляетъ. Для этого необходимы нѣкоторыя дополнителныя положенія, которыя не приведены въ докладѣ ради экономіи времени.

7) О. Д. Хвольсонъ знакомитъ собраніе со вновь поднятой въ *Physikalische Zeitschrift* задачей о давленіи, производимомъ сидящей и летающей мухой на дно стакана.

8) А. Н. Доброхотовъ демонстрируетъ устроенный имъ воздушный объемѣръ, дающій возможность опредѣлять съ технически-достаточной точностью удѣльные вѣса порошкообразныхъ, зерновыхъ, губчатыхъ и т. п. тѣлъ, не прибѣгая къ вычисленіямъ, а простымъ отсчетомъ на предварительно градуированной шкалѣ. Каждое опредѣленіе удѣльнаго вѣса занимаетъ время около 10 минутъ.

Принципъ, на которомъ основано устройство прибора, вкратцѣ сводится къ слѣдующему. Стаканъ, герметически закрывающійся плоской пришлифованной крышкой, служащей для помѣщенія испытуемаго вещества, соединенъ съ одной стороны съ двумя сообщаю-

щимися сосудами, наполненными нелетучей жидкостью (вазелиновым маслом). Надъ сосудомъ, не находящимся въ непосредственной связи со стаканомъ, имѣется еще одинъ запасный сосудъ, куда помощью насоса можно заставить переходить жидкость изъ нижняго сосуда. Благодаря этому объемъ воздуха, заключенный въ стаканѣ, можно увеличивать каждый разъ на опредѣленную величину и тѣмъ измѣнять его упругость. Съ другой стороны стаканъ соединенъ съ длинной (15 метровъ) спирально извитой стеклянной трубкой (внутренній діаметръ 1,5 мм.), заканчивающейся небольшимъ раздутьемъ, могущимъ соединяться съ наружнымъ воздухомъ или изолироваться отъ него помощью хорошо притертаго крана. Въ трубкѣ помѣщается указатель-столбикъ ртути, длиной 6—7 мм. Когда крышка стакана и кранъ у конца трубки открыты, указатель устанавливается на начальномъ (нулевомъ) дѣленіи шкалы. По введеніи въ стаканъ опредѣленнаго вѣса (500 гр. для легкихъ тѣлъ) испытуемаго вещества, закрытіи крышки и крана и увеличеніи объема воздуха въ стаканѣ на опредѣленную величину (какъ выше указано), указатель перемѣщается по трубкѣ и останавливается въ различныхъ мѣстахъ ея, смотря по плотности введеннаго въ стаканъ вещества. Руководствуясь этимъ, можно предварительно градуировать приборъ, т. е. отмѣтить мѣста остановки ртутнаго указателя для различной плотности тѣлъ; этими отмѣтками можно затѣмъ руководствоваться при опредѣленіи удѣльнаго вѣса неизвѣстныхъ веществъ.

Подробное описаніе прибора будетъ помѣщено во «Временникѣ Главной палаты мѣръ и вѣсовъ», ч. 8-я.

Н. Г. Егоровъ, М. А. Рыкачевъ и О. Д. Хвольсонъ дѣлають замѣчанія.

9) А. Л. Гершунъ демонстрируетъ нѣкоторые приемы обработки стекла. Сообщение будетъ напечатано въ Журналѣ Общества.

Сообщеніе вызвало оживленное одобреніе собранія.

Въ бібліотеку Отдѣленія поступили слѣдующія изданія:

1. М. Piltshikoff. Sur la polarisation du ciel pendant l'éclipse du soleil (отд. отт. изъ С. R.).

2. N. Piltshikoff. Ueber die Moserstrahlen (отд. отт. изъ Phys. Zeitschr.).

3. В. К. Лебединскій. Электромагнитныя волны и основанія беспроволочнаго телеграфа. 1906.

4. Th. Schwedoff. Ballistische Theorie der Funkenentladung. Die schlagweite. (Отд. отт. изъ Ann. der Phys.).



5. Б. Вейнбергъ. «N лучи». Докладъ въ математ. отд. Новороссійскаго общ. Естествоисп. (Отд. отт. изъ журн. Вѣстн. опыtn. физ. и элем. матем.).

6. П. Котурницкій. Сѣчковидный планиметръ (Отд. отт. изъ журн. «Вѣстн. общ. техн.»).

7. П. К. тепловыя свойства насыщенныхъ и перегрѣтыхъ водяныхъ паровъ между  $100^{\circ}$  и  $180^{\circ}$  С. (Отд. отт. изъ журн. «Вѣстн. общ. техн.»).

Отъ Ред. Въ редакцію доставлено слѣдующее добавленіе къ докладу В. В. Николаева, помѣщенному въ настоящемъ протоколѣ:

Разсматривая два одноименные магнитные полюса  $(+m)$   $(+m)$ , раздѣленные разстояніемъ  $(2a)$ , увидимъ, согласно Кулону, что въ плоскости, равно удаленной отъ полюсовъ, существуетъ окружность радіуса  $(a/\sqrt{2})$ , въ точкахъ которой, радіальныя проекціи силы поля имѣютъ максимальныя значенія, равныя  $\left(\frac{4m}{(3)^{3/2} \cdot a^2}\right)$ ; вычисляя такія же проекціи силы поля въ точкахъ круговъ, имѣющихъ центры на той же прямой  $(2a)$  и описанныхъ тѣми же радіусами  $(a/\sqrt{2})$ , увидимъ что радіальныя силы въ точкахъ круговъ, смежныхъ со среднимъ кругомъ, т. е. отстоящихъ отъ него на б. малое разстояніе  $(da)$ , отличаясь отъ  $\left(\frac{4m}{(3)^{3/2} \cdot a^2}\right)$  на б. малую 2-го порядка, выражаются формулою:

$$\frac{4m}{(3)^{3/2} \cdot a^2} \left[ 1 + \frac{20}{9} \left( \frac{da}{a} \right)^2 \right];$$

т. е. оказывается, что радіальныя магнитныя силы не только не сгущаются къ среднему кругу, но, напротивъ того, разрѣжаются.

Принимая, по Фарадею, взаимное отталкиваніе системъ магн. трубокъ, исходящихъ изъ того и другого полюса, увидимъ, что радіальныя слагаемыя трубокъ сгущаются къ средней плоскости, и что сила поля въ послѣдней будетъ наибольшею; словомъ, въ этой плоскости будетъ мѣсто наибольшаго сгущенія трубокъ, и можно ожидать движенія парамагнитнаго тѣла къ этому мѣсту. Если имѣются двѣ одноименныя полюсныя поверхности, то каждые два симметрично расположенные элемента можно считать за 2 точечныхъ полюса  $(+m)$  и  $(+m)$ , и дѣйствіе поверхностей разсматривать, какъ результатъ дѣйствія 2-хъ элементарныхъ полюсовъ.

В. В. Николаевъ.

# ПРОТОКОЛЪ

соединеннаго засѣданія Р. Ф.-Х. О. въ память  
В. Франклина.

16-го апрѣля 1906 г.

Предсѣдательствуетъ президентъ общества Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ члены обоихъ отдѣленій и гости.

1) Н. А. Гезехусъ произноситъ вступительное слово, посвященное памяти В. Франклина.

2) В. К. Лебединскій читаетъ докладъ:

«Франклинъ, какъ изслѣдователь электрическихъ явленій».

Докладъ сопровождается опытами.

3) К. К. Баумгартъ дѣлаетъ сообщеніе:

«Электронная теорія, какъ унитарная».

Слово предсѣдателя и оба доклада будутъ напечатаны въ вып. 4 журнала Общества.

И. И. Боргманъ, указавъ на выдающіеся труды въ области электронной теоріи недавно скончавшагося П. Кюри, предлагаетъ отъ имени Р. Ф.-Х. О. отправить Французскому Физическому Обществу, членомъ котораго состоялъ покойный, слѣдующую телеграмму:

«Русское Ф.-Х. О. выражаетъ свое глубокое соболѣзнованіе по поводу безвременной кончины славнаго ученаго Кюри, своими открытіями проложившаго новый путь для развитія науки. Кюри долженъ быть дорогъ для всѣхъ національностей. Онъ принадлежалъ къ той части французскаго народа, которая работаетъ на пользу всего человѣчества и не служитъ низменнымъ интересамъ биржи и реакціоннымъ правительствамъ».

Предложенная редакція телеграммы встрѣчена аплодисментами и принимается собраніемъ безъ возраженій.

4) Н. А. Гезехусъ и Н. Н. Георгіевскій демонстрируютъ нѣкоторые опыты и приборы, относящіеся къ работамъ Франклина.

# ПРОТОКОЛЬ

244 (294)-го засѣданія Физическаго Отдѣленія

Р. Ф.-Х. О.

9-го мая 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 16 членовъ.

1) Предсѣдатель сообщаетъ, что телеграмма по поводу кончины П. Кюри отправлена Французскому Физическому Обществу въ нѣсколько измѣненной редакціи сравнительно съ той, какая принята 16 апрѣля на общемъ собраніи Р. Ф.-Х. О. Слова телеграфнаго текста: «Русское Физико-Химическое Общество»... вслѣдствіе протеста со стороны членовъ Совѣта Отдѣленія Химіи замѣнены словами: «Члены Р. Ф.-Х. О., собравшіеся въ память 200-лѣтія дня рожденія Франклина»...; остальной текстъ телеграммы остался прежній. Протестъ формулированъ въ присланномъ въ Совѣтъ физич. отдѣленія протоколѣ засѣданія Совѣта Отд. Химіи отъ 18-го апрѣля, слѣдующимъ образомъ:

«Обсудивъ текстъ телеграммы съ соболѣзнованіемъ по поводу смерти проф. Кюри, которую на торжественномъ собраніи въ память Франклина 16-го апрѣля предложено было послать Французскому Физическому Обществу, Совѣтъ отдѣленія Химіи нашелъ, что этотъ текстъ не согласенъ съ традиціями отдѣленія; не считая возможнымъ присоединиться къ этой телеграммѣ, Совѣтъ постановилъ просить Совѣтъ отдѣленія физики измѣнить текстъ въ томъ смыслѣ, чтобы телеграмма касалась только научныхъ заслугъ проф. Кюри, не затрагивая вопросовъ постороннихъ наукъ. Если Совѣтъ отдѣленія Физики не найдетъ возможнымъ сдѣлать въ телеграммѣ такіа измѣненія, то Совѣту отдѣленія Химіи представляется невозмож-



ной посылка этой телеграммы отъ имени всего Русскаго Физико-Химическаго Общества».

2) На основаніи § 5 устава Общества утверждаются членами Н. А. Морозовъ и Д. А. Смирновъ.

3) В. К. Лебединскій докладываетъ собранію, что въ Совѣтѣ отдѣленія неоднократно выражалось желаніе, чтобы работы, присылаемые для напечатанія въ Журналѣ Отдѣленія, реферировались на засѣданіяхъ. Со своей стороны В. К. Лебединскій находитъ, что эти рефераты могутъ касаться только принципиальной стороны содержания такихъ статей, такъ какъ при обсужденіи въ собраніи техническихъ деталей или подробностей результатовъ могутъ возникать вопросы на почвѣ недомолвокъ въ статьѣ или неправильнаго толкованія референтомъ кратко изложенныхъ мыслей отсутствующаго автора. Въ настоящемъ засѣданіи В. К. Лебединскій реферировать статью.

*Н. П. Мышкина:* «Движеніе тѣлъ, находящихся въ потокѣ лучистой энергіи».

Исслѣдованіе это напечатано въ настоящемъ выпускѣ Журнала.

О. Д. Хвольсонъ обращаетъ вниманіе на недостаточность данныхъ относительно движенія прибора въ горизонтальной плоскости по часовой стрѣлкѣ; такое движеніе можетъ оцѣниваться наблюдателемъ и сверху, и снизу; а также на то, что нѣтъ указаній объ измѣненіяхъ температуры за все время наблюденій, которое составляетъ, конечно, важный факторъ при каждомъ изслѣдованіи.

Н. А. Гезехусъ отмѣчаетъ вообще неопредѣленность условій, въ которыхъ производились наблюденія. Такъ въ работѣ проф. Мышкина не упоминается, находилась ли въ комнатѣ, гдѣ помещался приборъ, печь или нѣтъ.

А. А. Добіашъ интересуется, были ли произведены авторомъ опыты надъ зависимостью направленія вращенія отъ расположенія источниковъ разсѣяннаго свѣта (потолокъ, стѣны и т. д.).

В. Ф. Миткевичъ указываетъ 1), что изъ описанія опытовъ не видно, представляютъ ли наблюденныя Н. П. Мышкинымъ вращенія свойство построеннаго имъ экземпляра прибора, или же направленіе вращенія будетъ одно и то-же, независимо отъ деталей конструкціи и расположенія прибора; 2) на результатъ наблюденія могло вліять тепловое излученіе изъ тѣла наблюдателя, который не былъ отдѣленъ экраномъ отъ прибора.

О. Д. Хвольсонъ вспоминаетъ, что нѣсколько лѣтъ назадъ въ иностранной литературѣ были опубликованы работы приблизительно по тому же вопросу, которому посвящена статья проф. Мышкина;

въ указанныхъ тогда случаяхъ, повидимому, измѣненіе положенія равновѣсія обуславливалось измѣненіемъ упругихъ свойствъ нити подвѣса, переменнѣй влажностью и т. п.

А. П. Аванасевъ высказываетъ, что было бы желательно знать, не сравнивалъ ли авторъ своихъ кривыхъ съ кривыми другихъ факторовъ, кромѣ облачности и барометра, напр. температуры и т. д. Какой векторъ авторъ связываетъ съ разсѣяннымъ свѣтомъ? Въ высокой степени удивительно, что изъ массы факторовъ, могущихъ вліять на наблюдаемое явленіе, авторъ опредѣленно указываетъ только на одинъ.

О. Д. Хвольсонъ ставитъ вопросъ, нельзя ли, въ цѣляхъ экономіи, статью проф. Мышкина напечатать въ журналѣ въ нѣсколько сокращенномъ видѣ.

В. К. Лебединскій объясняетъ, что онъ уже просилъ объ этомъ проф. Мышкина, но авторъ желаетъ, чтобы статья была напечатана въ журналѣ полностью.

4) *Н. Н. Доничъ* дѣлаетъ сообщеніе: «Объ изслѣдованіи хромосферныхъ слоевъ Н и Са на обсерваторіи Геркеса».

Въ № 1 тома XIX журнала «*Astrophysical Journal*» появилась замѣтка Геля и Эллермана объ изслѣдованіи кальціеваго и водороднаго хромосферныхъ слоевъ, предпринятомъ ими въ Обсерваторіи Геркеса съ помощью спектрогелиографа.

Смѣшеніемъ въ извѣстныхъ предѣлахъ второй щели прибора относительно узкихъ темныхъ линій Н и К солнечнаго спектра авторамъ замѣтки удалось раздѣлить хромосферный слой кальція на болѣе тонкіе слои. Возможность достиженія такихъ результатовъ основана на тѣхъ видоизмѣненіяхъ свѣтлыхъ линій Н и К въ спектрѣ хромосферы, которыя онѣ претерпѣваютъ въ зависимости отъ измѣненія давленія и температуры кальціеваго пара. Однако слѣдуетъ замѣтить, что спектрогелиографъ можетъ только указать, выше ли фотографируемая зона этого пара другой такой зоны или ниже; опредѣлять же ихъ абсолютныя высоты надъ уровнемъ фотосферы съ помощью этого прибора нельзя. Гель и Эллерманъ при оцѣнкѣ относительныхъ высотъ кальціевыхъ зонъ держались объясненія обращенія спектральныхъ линій, принятаго большинствомъ современныхъ спектроскопистовъ. Но при этомъ они разсуждали такъ.

Обращенная линія монохроматичная и не интенсивная соотвѣтствуетъ пару, температура и давленіе котораго сравнительно низки.

Кальціевый паръ въ такомъ состояніи находится въ верхней части слоя, который онъ образуетъ. Поэтому, если вторую щель спектрогелиографа привести въ строгое совпаденіе съ одной изъ тонкихъ темныхъ линій Н или К солнечнаго спектра, то будетъ воспроизведена картина распредѣленія кальціеваго пара на наибольшей высотѣ надъ фотосферой <sup>1)</sup>. Съ уменьшеніемъ высоты температура и давленіе растутъ, и обращенная линія становится шире и интенсивнѣе. Поэтому чѣмъ болѣе будетъ уклонена вторая щель отъ одной изъ упомянутыхъ темныхъ линій, тѣмъ ниже будетъ фотографуемый слой пара.

Это разсужденіе мнѣ сперва показалось неоспоримымъ. Однако меня вскорѣ поразило, что фотографіи кальціеваго слоя, полученные во время полныхъ солнечныхъ затменій (астрографами, а также спектрографами съ объективной призмой или рѣшеткой), даютъ совсѣмъ иное представленіе о распредѣленіи на солнцѣ кальціеваго пара, чѣмъ снимки Геля и Эллемана. Въ самомъ дѣлѣ, такія фотографіи ясно показываютъ, что надъ очень яркимъ слоемъ пара у луннаго диска почти повсюду возвышаются выступы, которые въ громадномъ большинствѣ случаевъ шире въ своей нижней части, чѣмъ въ верхней, и только самыя большіе изъ нихъ обыкновенно являются въ этомъ отношеніи исключеніемъ, представляя самыя причудливыя формы. Между тѣмъ, Гель и Эллеманъ получали самыя большія массы кальціеваго пара тогда, когда вторая щель спектрогелиографа точно совпадала съ одной изъ темныхъ узкихъ линій Н или К. По мѣрѣ все большаго уклоненія второй щели отъ такого положенія, эти массы на снимкахъ получались все меньше и меньше, хотя картина распредѣленія пара въ общихъ чертахъ не нарушалась. Исходя изъ предположенія, что въ первомъ случаѣ они фотографировали самую высокую область кальціеваго пара, а затѣмъ все болѣе и болѣе низкія, американскіе ученые заключили, что кальціевый слой состоитъ изъ выступовъ узкихъ у основанія и съ широкими вершинами, на подобіе смерчей. Между тѣмъ, какъ я только что сказалъ, фотографіи хромосферы, снятыя при другихъ условіяхъ, во время полныхъ зат-

---

<sup>1)</sup> Въ дальнѣйшемъ изложеніи я не стану считаться съ эффектомъ, который могла бы оказать на снимки темная линія, появляющаяся иногда въ свѣтлой расширенной линіи. Въ виду того что вторая щель спектрогелиографа значительно шире этой темной линіи, сказанный эффектъ въ большинствѣ случаевъ не ощутителенъ.



меній солнца, повидимому, указываютъ на преобладаніе противоположнаго явленія. Постараюсь разяснить это недоразумѣніе.

Установимъ прежде всего, что поверхность фотосферы представляетъ неровности, которыя въ общемъ несравненно меньше выступовъ кальціеваго слоя, который ее покрываетъ. Это намъ позволить разсматривать фотосферную поверхность, какъ сферическую. Тамъ, гдѣ слой тонокъ, онъ можетъ дать только монохроматическую свѣтлую линію. Но такую же линію дастъ также и верхняя часть слоя въ той области, гдѣ онъ толстѣе. Отсюда слѣдуетъ, что если мы направимъ вторую щель спектрогелиографа на свѣтлую монохроматическую линію, мы сфотографируемъ въ проекціи всѣ пары низкихъ давленія и температуры, на какой бы высотѣ надъ фотосфернымъ уровнемъ они ни находились. Но такой снимокъ никоимъ образомъ не дастъ картины распредѣленія паровъ только въ верхней части кальціевой атмосферы, какъ думаютъ Гель и Эллерманъ. Если мы уклонимъ въ извѣстныхъ предѣлахъ вторую щель спектрогелиографа отъ указаннаго положенія, мы сфотографируемъ только пары, которые даютъ расширенную свѣтлую линію. Но въ такомъ случаѣ мы воспроизведемъ только тѣ участки слоя, гдѣ разница температуры и давленія его нижней и верхней части достаточно велика, чтобы вызвать это расширение. Въ такихъ участкахъ слой долженъ быть въ общемъ выше, чѣмъ тамъ, гдѣ онъ даетъ только болѣе тонкую свѣтлую линію. Отсюда понятно, почему на снимкахъ, на которыхъ воспроизведены въ проекціи лишь тѣ участки слоя, гдѣ онъ по-толще, а не одна нижняя его зона (мнѣніе американскихъ ученыхъ), области заполненныя паромъ, менѣе обширны, чѣмъ на снимкахъ, полученныхъ при болѣе близкомъ положеніи второй щели въ монохроматической свѣтлой линіи.

Само собою разумѣется, картина распредѣленія кальціевыхъ паровъ на различныхъ высотахъ можетъ быть искажаема въ значительной мѣрѣ смѣщеніемъ свѣтлыхъ линій вслѣдствіе движенія частицъ этихъ паровъ по лучу зрѣнія <sup>1)</sup>).

О. Д. Хвольсонъ отмѣчаетъ крайнюю желательность, вообще, подобныхъ докладовъ изъ наукъ сопредѣльныхъ съ физикой; въ Петербургѣ—цѣлый рядъ крупныхъ работниковъ по метеорологіи, физической химіи и астрофизикѣ; надо приложить всѣ старанія,

---

<sup>1)</sup> Это резюме доставлено авторомъ доклада.

чтобы работники въ этихъ областяхъ знанія знакомили Физическое Отдѣленіе со своими трудами.

Въ частности, по вопросу, разбираемому докладчикомъ О. Д. Хвольсонъ считаетъ мало вѣроятнымъ состояніе статическаго равновѣсія въ выступахъ кальціеваго слоя хромосферы; скорѣе можно думать, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ эрупціей.

В. К. Лебединскій замѣчаетъ, что линіи обращающаго слоя не совпадаютъ съ фраунгоферовыми не только по силѣ, но и по мѣсту. На возраженіе докладчика, что это смѣщеніе происходитъ отъ невѣрной оцѣнки мѣста линій-реперъ (Ca, H) вслѣдствіе ихъ иррадіаціи (хромосфера была въ наблюденіяхъ докладчика подъ болѣе долгой экспозиціей, чѣмъ обращающій слой), В. К. Лебединскій отвѣчаетъ, что въ его наблюденіяхъ всѣ линіи были подъ одинаково короткой экспозиціей.

5) А. А. Петровскій дѣлаетъ сообщеніе: «Электрическія колебанія въ обмоткахъ индукціонной спирали».

Сообщеніе будетъ напечатано въ Журналѣ Общества.

А. П. Аванасьевъ замѣчаетъ, что указанное авторомъ явленіе особенно рѣзко выступаетъ въ катушкахъ, питаемыхъ переменнымъ токомъ, и имъ широко пользуются. Послѣдовательное соединеніе катушекъ съ переменнымъ токомъ въ цѣляхъ резонанса при данной емкости вторичной цѣпи демонстрировалось на одномъ изъ засѣданій покойнымъ А. С. Поповымъ. Онъ же сообщалъ А. П. Аванасьеву, что подобныхъ результатовъ, хотя и менѣе отчетливыхъ, можно добиться и при постоянномъ токѣ съ турбиннымъ прерывателемъ, при чемъ конденсаторъ въ первичной цѣпи включался.

А. А. Добіашъ напоминаетъ, что бывають обстоятельства, когда нагрузка вторичной цѣпи влечетъ за собой паденіе тока въ первичной, каковое явленіе не можетъ быть признано резонансомъ. Постановка опытовъ у докладчика такова, что подобное явленіе можетъ имѣть мѣсто.

6) Н. А. Орловъ сообщаетъ нѣкоторые результаты опытовъ надъ дѣйствіемъ радія на легкоплавкія органическія вещества. Замѣченное для парафина дѣйствіе радія оказалось общимъ для цѣлаго ряда веществъ, какъ-то спермацетъ, воскъ, пальмитиновая и стеариновая кислоты; въ тонкихъ слояхъ этихъ веществъ, въ области дѣйствія радія, черезъ нѣсколько дней наблюдается появленіе прозрачныхъ пятенъ. Образованію такого пятна обыкновенно предшествуетъ подготовительный періодъ, во время котораго

измѣняющаяся поверхность постепенно принимаетъ тусклый, какъ бы разрыхленный видъ. Начальныя формы измѣненія можно обнаружить при помощи мелкаго цвѣтнаго порошка (карминъ), плотно пристающаго при осыпаніи къ подвергавшейся дѣйствию лучей радіа поверхности. Замѣна стекла, на которое обыкновенно наносилось чувствительное къ дѣйствию радіа вещество, хорошо проводящей тепло пластинкой красной мѣди вліянія на результатъ опыта не оказала.

Въ поляризованномъ свѣтѣ прозрачный кружокъ обнаруживаетъ полную потерю кристаллической структуры, какъ видно и непосредственно при разсматриваніи измѣненной поверхности подъ микроскопомъ. Измѣненный участокъ состоитъ изъ вазелинообразной, довольно густой жидкости, которая не застываетъ на препаратахъ въ продолженіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ и оставляетъ прозрачный отпечатокъ на панирсовой бумажѣ.

Дѣйствіе обнаруживается даже на значительныхъ разстояніяхъ отъ кристалловъ радіа (1,3 сант.), при чемъ необходимое для этого время съ разстояніемъ увеличивается весьма мало; получающійся на такомъ разстояніи прозрачный кружокъ немногимъ превышаетъ отверстіе круглой капсулы, содержащей кристаллы радіа. Докладчикъ считаетъ это доказательствомъ, что измѣненія обуславливаются *лучами*, направляющимися изъ капсулы почти параллельнымъ пучкомъ.

О. Д. Хвольсонъ указываетъ на желательность подвергнуть изслѣдованію вещества опредѣленной химической группы; было бы также желательно опредѣлить температуру отвердѣнія получающейся жидкости.

Докладчикъ сообщаетъ, что для парафина эта температура, судя по предварительнымъ наблюденіямъ, ниже 0°; точныя опредѣленія еще не произведены, но стоятъ на очереди.

А. П. Аванасьевъ спрашиваетъ, радіоактивна ли получающаяся отъ дѣйствія радіа жидкость, и какъ смотритъ докладчикъ на явленіе.

Н. А. Орловъ заявляетъ, что предварительные опыты (съ фотографич. пласт.) радіоактивныхъ свойствъ жидкости не обнаружили; для сужденія же о природѣ явленія собранный пока матеріалъ не достаточенъ.

7) П. А. Ковалевъ дѣлаетъ сообщеніе: «О параллельной работѣ трансформаторовъ». Сообщеніе будетъ напечатано въ Журналъ Общества.



В. Ф. Миткевичъ спрашиваетъ, какъ смотритъ докладчикъ на энергію, измѣряемую въ цѣпи трансформаторовъ киловаттметромъ: какъ на фиктивную или реальную?

Докладчикъ разъясняетъ, что по его мнѣнію, несомнѣнно, измѣряемая киловаттметромъ энергія вполне реальная.

А. А. Добіашъ замѣчаетъ, что въ данныхъ условіяхъ безватный токъ идетъ на намагничиваніе слабѣе намагниченнаго трансформатора.

---

## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## О НЕОДНООБРАЗИИ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНІЯ.

П. А. Гельвиха.

## Введеніе.

Случайными ошибками при наблюденіяхъ называются такія, которыя подчиняются законамъ случайныхъ ошибокъ; уменьшать вліяніе такихъ ошибокъ можно, увеличивая число наблюденій. Если же ошибки по своему характеру не могутъ быть отнесены къ разряду случайныхъ, а по своимъ значеніямъ не могутъ быть пренебрегаемы, то стараются сопоставить ихъ съ какимъ нибудь условіемъ, сопровождающимъ наблюденіе, и подыскать законъ, которому такія ошибки подчиняются; послѣ этого ихъ элиминируютъ тѣми или другими изъ принятыхъ пріемовъ.

Границы, отдѣляющей категорію ошибокъ пренебрегаемыхъ отъ категоріи ошибокъ элиминируемыхъ, провести вообще нельзя, и она зависитъ вполнѣ отъ степени точности наблюденій: съ увеличеніемъ точности наблюденій число различныхъ группъ элиминируемыхъ ошибокъ должно расти. Дѣйствительно, мы видимъ, что уже теперь при различныхъ наблюденіяхъ поправки на температуру, на вѣшнее давленіе, на влажность, на высоту надъ уровнемъ моря, на широту мѣстности и т. д. дѣлаютъ зачастую подсчеты наблюденій сложнѣе самихъ наблюденій; тѣмъ не менѣе со временемъ должно явиться еще гораздо больше различныхъ элиминируемыхъ ошибокъ, это желательно въ интересахъ надежности результатовъ наблюденій.

Ниже мы имѣемъ въ виду сдѣлать попытку выдѣлить новую группу элиминируемыхъ ошибокъ, именно зависящую отъ ряда предшествовавшихъ переходныхъ состояній наблюдаемыхъ тѣлъ.

Подъ предшествовавшими состояніями объекта наблюденій мы вообще будемъ разумѣть всю совокупность обстоятельствъ, сопровождавшихъ достиженіе тѣломъ даннаго наблюдаемаго состоянія, всю совокупность постольку, поскольку мы въ состояніи принимать ее во вниманіе при работахъ. Задаваясь такой широкой программой

причинъ элиминируемыхъ ошибокъ, мы имѣемъ въ виду то обстоятельство, что условія опытовъ подбираются возможно однообразныя и поэтому поправка является функціей немногихъ аргументовъ. Въ частности при выводѣ данныхъ для полученія поправокъ является прямой необходимостію сводить число измѣняющихся условій къ одному—двумъ.

Выдѣляемую нами группу поправокъ мы будемъ называть поправками на *неоднообразіе тепловаго состоянія тѣла*, причемъ такое названіе кажется намъ подходящимъ на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Когда мы имѣемъ конечный объемъ какого нибудь тѣла, то вся тепловая энергія, включая въ нее теплоту перехода изъ одного состоянія въ другое, теплоту диссоціаціи и пр., можетъ распредѣляться въ этомъ объемѣ двояко: либо однообразно, либо неоднобразно. Однообразное распредѣленіе характеризуется нѣкоторою функціей вродѣ функцій Максвелля или Больцмана, отличааясь отъ нихъ условіемъ устойчивости распредѣленія энергіи. Дѣйствительно, если отбросить неправильный съ точки зрѣнія математики выводъ этихъ функцій, настолько неправильный, что его, какъ примѣръ въ этомъ отношеніи, приводитъ Бертранъ въ своей «Теоріи вѣроятности»,—обѣ функціи выражаютъ идею, что результатомъ перераспредѣленія энергіи является первоначальное распредѣленіе независимо отъ того, будетъ ли это распредѣленіе устойчиво или нѣтъ, т. е. будутъ ли малыя внѣшнія причины выводить систему изъ этого состоянія или нѣтъ. Такихъ распредѣленій можетъ быть и нѣсколько, но ни обѣ одномъ изъ нихъ нельзя съ увѣренностію сказать не только, что оно будетъ то, къ которому должна итти система, но даже и того, что къ нему можетъ итти система; но допустивши, что для той или другой системы существуетъ распредѣленіе устойчивое и возможное, мы такое распредѣленіе будемъ называть однообразнымъ, и тепловое состояніе тѣлъ при такомъ распредѣленіи въ немъ тепловой энергіи—однообразнымъ; всякое другое тепловое состояніе будемъ называть неоднобразнымъ, въ большей или меньшей степени.

Приводя въ примѣръ законы Максвелля и Больцмана, обратимъ теперь же вниманіе на то, что всѣ дальнѣйшія общія разсужденія относительно тепловаго состоянія тѣлъ не зависятъ отъ атомистической теоріи и кинетической теоріи газовъ, и если ниже приводятся эти законы, то только въ качествѣ иллюстрацій, и не въ деталяхъ, а въ общихъ чертахъ, какъ выводы, не противорѣчающіе опытамъ.



Наша функція, характеризуюча неоднородність теплового стану тіла, назовемо її  $H$ , залежить від більшого числа аргументів, із яких укажемо на координати точок тіла, час, кількість теплової енергії, їх предельні значення і производні.

Якщо прийняти, що неоднородність перехідних станів впливає на неоднородність даного теплового стану тіла в сенсі розподілу теплової енергії, то в кінцевому об'єкті всякого тіла нерівномірний розподіл енергії буде, взагалі кажучи, необхідністю. Дійсно, найбільш рівномірним можна вважати розподіл енергії в термостатах і тілах, опущених в них. Але не кажучи вже про термостати, в яких постійна температура підтримується за рахунок притоку теплоти з однієї сторони і втрати з іншої, навіть в термостатах, ідея яких ґрунтується на постійності температури плавлення, кипіння і т. д., занурене тіло не буде мати рівномірного розподілу притоку теплоти на поверхні.

Можна привести в користь нерівномірності розподілу теплоти і ще деякі міркування, але не зупиняючись на цьому, можна сказати, що вплив нерівномірного розподілу енергії в різних випадках буває різним, стаючи іноді дуже значущим. Сказане можна пояснити прикладом.

При переході із рідкого стану в тверде, тіло за законом Больцмана містить окремі частини, що мають енергію занадто малою для рідкого стану. При початку затвердіння ці частини дають зародки твердої фази, якщо не представляли твердої фази ще раніше. Розподіл, кількість і розміри цих частин можуть бути різними і, якщо це різниця обумовлено обставинами, супроводжуваними охолодженням, то воно може бути порівняно з неоднородністю теплового стану нашого рідкого тіла. Але різниця розмірів і числа твердих зародків при затвердінні може мати значущий вплив на температуру видимого затвердіння, завдяки тому, що на поверхні розділу фаз утворюється плівка, змінююча тиск в рідкій фазі. Відносно цього впливу наведемо наступні міркування.

Припустимо, що ми маємо деяку поверхню розділу  $\theta$ , по якій соприкасаються два тіла. Нехай товщина поверхневого шару на тілі  $A$  буде  $\lambda$ , так щоб елементи тіла  $A$ , що лежать далі від  $\theta$ , ніж на відстані  $\lambda$ , будуть, взагалі кажучи, всі

одинаковы по своимъ свойствамъ, элементы же, лежащіе ближе  $\lambda$  отъ  $\theta$ , различаются по своимъ свойствамъ отъ внутреннихъ элементовъ и отъ элементовъ, лежащихъ на иномъ разстояніи, чѣмъ они.

Чтобы найти термопотенціалъ при постоянномъ давленіи для этого поверхностнаго слоя, назовемъ энергію, отнесенную къ единицѣ массы, энтропію, также отнесенную къ единицѣ массы, и объемъ элементарнаго цилиндра:

$$\varepsilon_x, \eta_x \text{ и } V_x; \quad V_x = d\theta dx;$$

всѣ эти величины будутъ зависѣть отъ  $x$ .

Сначала положимъ, что все тѣло и поверхностный слой подвержены одинаковому нормальному давленію. Такъ какъ вообще

$$\Phi = \varepsilon - t\eta + pV,$$

то для элемента  $d\theta dx$

$$d\Phi_0 = (\varepsilon_x - t\eta_x) \Delta_x d\theta dx + p d\theta dx,$$

гдѣ  $\Delta_x$  есть плотность слоя въ разстояніи  $x$  отъ поверхности раздѣла.

Интегрируя по  $x$  и  $\theta$  и принимая, что  $\theta$  отъ  $x$  не зависитъ, получимъ:

$$\Phi_0 = \theta \int_0^\lambda (\varepsilon_x - t\eta_x) \Delta_x dx + p\lambda\theta.$$

Если потенциалъ внутренней части есть  $\Phi_i$ , то потенциалъ всего тѣла

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_i + \Phi_0 = \\ &= \left[ \Delta_i (\varepsilon_i - t\eta_i) + p \right] V_i + \theta \left[ \int_0^\lambda (\varepsilon_x - t\eta_x) \Delta_x dx + p\lambda \right], \end{aligned}$$

значекъ  $i$  относится къ внутренней части  $A$ . Называя  $W$  объемъ всего тѣла, имѣемъ

$$W = V_i + \lambda\theta,$$

$$\Phi = \Delta_i (\varepsilon_i - t\eta_i) V_i + \theta \int_0^\lambda (\varepsilon_x - t\eta_x) \Delta_x dx + pW.$$

Масса поверхностнаго слоя выражается

$$\theta \int_0^\lambda \Delta_x dx,$$

а всего тѣла  $A$

$$M = V_i \Delta_i + \theta \int_0^\lambda \Delta_x dx.$$

Если обозначить

$$A = \int_0^\lambda \Delta_x (\varepsilon_x - t n_x) dx - (\varepsilon_i - t n_i) \int_0^\lambda \Delta_x dx,$$

то

$$\Phi = (\varepsilon_i - t n_i) (V_i \Delta_i + \theta \int_0^\lambda \Delta_x dx) + pW + A\theta,$$

или

$$\Phi = M(\varepsilon_i - t n_i) + pW + A\theta.$$

Величина  $A$  не зависитъ отъ величины поверхности, а только отъ свойствъ тѣла.

Если  $\sigma_i$  удѣльный объемъ внутренней массы, то

$$\Phi = M(\varepsilon_i - t n_i + p \sigma_i) + A\theta,$$

гдѣ мы для массы  $M$  всего тѣла вмѣсто ея значенія

$$M = W \Delta_i + \theta \int_0^\lambda (\Delta_x - \Delta_i) dx$$

взяли просто  $W \Delta_i$ , пренебрегая интеграломъ, который равенъ  $(\Delta_x - \Delta_i) \theta \lambda$ , гдѣ  $x'$  есть нѣкоторое среднее значеніе между  $\theta$  и  $\lambda$ .  $\theta \lambda$ —объемъ поверхностнаго слоя—величина конечная, а  $(\Delta_x - \Delta_i)$ , какъ разность плотностей жидкости, величина очень малая.

До сихъ поръ предполагалось, что, если тѣло подвержено внѣшнему давленію  $p$ , то и внутри тѣла будетъ то же давленіе  $p$ . На самомъ же дѣлѣ пленка, окружающая тѣло, производитъ въ свою очередь давленіе на внутренность тѣла; это давленіе, присоединяясь къ давленію  $p$ , производитъ внутри тѣла иное давленіе  $\pi$ , которое можно считать равнымъ  $p$  только въ исключительныхъ случаяхъ. Найдемъ зависимость между  $p$  и  $\pi$ . Для этого положимъ, что единица внутренней массы, имѣвшая вначалѣ объемъ  $\sigma_i$  теперь имѣетъ объемъ  $\sigma_i + d\sigma_i$ . При увеличеніи удѣльнаго объема произойдетъ измѣненіе внутренней энергіи тѣла, которое назовемъ

$$d\varepsilon_i = -L d\sigma_i;$$

но  $d\varepsilon_i = dQ - \pi d\sigma_i$ , слѣдовательно:

$$-L d\sigma_i = dQ - \pi d\sigma_i$$

$$\frac{dQ}{t} = d\eta_i = \frac{\pi - L}{t} d\sigma_i;$$



$$L = - \frac{d\varepsilon_i}{d\delta_i}, \text{ поэтому}$$

$$\frac{d}{d\sigma_i} (\varepsilon_i - t_{\sigma_i}) = - \pi.$$

Это значеніе для давленія слѣдуетъ разумѣть въ выраженіи для термопотенціала; дальше мы его будемъ обозначать  $p$ .

Разсмотримъ теперь твердое тѣло (2) въ большомъ количествѣ жидкости. Пленку будемъ разсматривать только между (1) и (2).

Называя термопотенціалъ единицы массы твердаго тѣла при постоянномъ давленіи

$$\varphi_2' = \varepsilon_2 - t_{\sigma_2}' + p\sigma_2,$$

жидкаго тѣла

$$\varphi_1 = \varepsilon_1 - t_{\sigma_1} + p\sigma_1,$$

для потенціала всей системы будемъ имѣть:

$$\Phi = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + A_{12}\theta.$$

Положимъ, что изъ жидкости образуется  $dM_2$  твердаго тѣла; измѣненіе потенціала будетъ:

$$d\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) dM_2 + A_{12}d\theta;$$

здѣсь принято, что отъ увеличенія  $M_2$  на  $dM_2$  не измѣнились свойства тѣлъ твердаго и жидкаго и значеніе величины  $A_{12}$ .

Вынося за скобки  $dM_2$ , получимъ:

$$d\Phi = dM_2 \left[ (\varphi_2 - \varphi_1) + A \frac{d\theta}{dM_2} \right].$$

Принимая линейный размѣръ твердаго тѣла  $n$ ,  $M_2 = n^3\rho B$ , гдѣ  $\rho$ —плотность,  $B$ —постоянная;  $\theta = n^2.C$ ,  $C$ —постоянная; тогда

$$dM_2 = 3n^2\rho B; d\theta = 2nC;$$

отношеніе  $\frac{d\theta}{dM_2} = B_1 \frac{1}{n}$  и въ зависимости отъ величины  $n$  можетъ принимать всевозможныя значенія.

$A$  можетъ быть, вообще говоря, положительнымъ или отрицательнымъ.

Для равновѣсія жидкаго тѣла въ присутствіи образующагося твердаго (или наоборотъ, что обусловливается знакомъ у  $dM_2$ ) необходимо, чтобы

$$d\Phi = dM_2 \left[ (\varphi_2 - \varphi_1) + A \frac{d\theta}{dM_2} \right] = 0,$$

или проще

$$\varphi_2 - \varphi_1 + A \frac{d\theta}{dM_2} = 0.$$

Такъ какъ равенство  $\varphi_2 - \varphi_1 = 0$  соответствуетъ равновѣсію при нормальномъ давленіи и при температурѣ перехода изъ жидкаго состоянія въ твердое, то наше равенство показываетъ, что благодаря присутствію твердыхъ частичекъ и измѣнившемуся давленію, температура равновѣсія будетъ ниже температуры затвердѣванія, если  $A$  не нуль. Не трудно видѣть, что въ такомъ случаѣ  $A$  должно быть больше нуля, такъ какъ, если бы оно было меньше нуля, то это означало бы, что начавшая затвердѣвать жидкость могла бы быть нагрѣта выше температуры затвердѣванія и продолжала бы переходить изъ жидкаго состоянія въ твердое при температурѣ выше температуры затвердѣванія, что на опытѣ не наблюдается.

Оставляя въ сторонѣ случай по ходу нашего приведеннаго выше разсужденія исключительный, когда  $A=0$ , мы можемъ сказать, что благодаря принятому нами характеру затвердѣванія всѣ жидкости передъ окончательнымъ затвердѣваніемъ переохлаждаются.

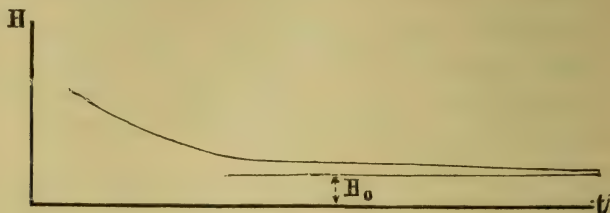
Обращаясь теперь къ сдѣланному выше опредѣленію  $H$ , мы видимъ, что то или другое строеніе смѣси твердой и жидкой фазы нашего тѣла подходятъ подъ понятіе различнаго неоднобразія теплового состоянія.

Въ такомъ случаѣ мы въ равновѣсномъ состояніи переохлажденной жидкости, какъ состояніи неустойчиваго равновѣсія, однообразія теплового состоянія не имѣемъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ не должны дѣлать допущенія, что сама переохлажденная жидкость должна затвердѣть либо подъ вліяніемъ времени, либо подъ дѣйствіемъ перемѣшиванія или опущеннаго въ нее кристалла твердой фазы, а наоборотъ можемъ легко допустить, что время важно только въ томъ отношеніи, что оно увеличиваетъ шансы постороннимъ вліяніемъ нарушить неустойчивое равновѣсіе, кристаллъ же и помѣшиваніе, являясь такими посторонними вліяніями, могутъ кромѣ того измѣнить термопотенціалъ смѣси.

Температура переохлажденія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ опредѣляется значеніемъ  $A$ . Если мы поставимъ опыты такъ, чтобы въ нихъ изъ обстоятельствъ, сопровождающихъ охлажденіе и затвердѣваніе, измѣнялась только начальная температура, отъ которой ведется охлажденіе, и время, то  $H$  будетъ функція только начальной температуры, времени и координатъ точекъ, среднее же значеніе  $H$  для всего объема будутъ зависѣть отъ двухъ первыхъ аргументовъ.

Разсмотримъ зависимость  $H$  отъ этихъ двухъ аргументовъ.

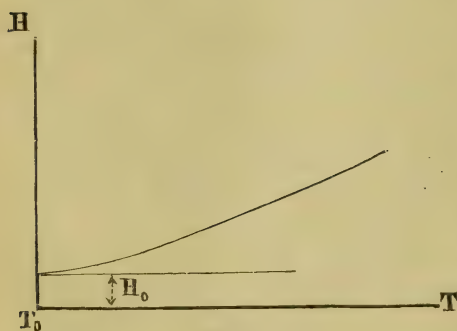
Съ возрастаніемъ времени до безконечности при сохраненіи температуры  $H$  должно подходить къ полному однообразію, слѣд., къ нѣкоторому постоянному значенію  $H_0$ , причемъ въ нѣкоторыхъ предѣлахъ будетъ итти къ этому значенію монотонно; имѣя въ своемъ распоряженіи положительное направленіе, можемъ считать что оно будетъ итти убывая (черт. 1).



Черт. 1.

Для выясненія вліянія начальной температуры, рассмотримъ случай, когда начальная температура  $T=T_0$  затвердѣванія. Въ этомъ случаѣ затвердѣваніе могло происходить безконечно медленно, а, слѣдовательно, однообразіе должно было бы установиться полное, т. е.  $H=H_0$ . При другихъ начальныхъ температурахъ  $H>H_0$ ,

т. е. въ зависимости отъ  $T$  функція  $H$  характеризовалась бы діаграммой (черт. 2).



Черт. 2.

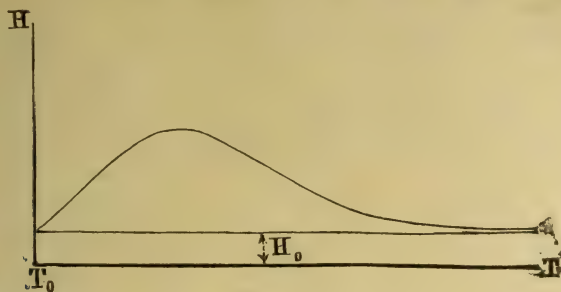
Изъ діаграммъ видно, что возрастаніе  $T$  и  $t$  вліяютъ на  $H$  противоположно. Въ опытахъ, въ которыхъ проверялась зависимость переохлажденія отъ приведенныхъ выше обстоятельствъ,  $t$  было

функціей  $T$ , такъ какъ охлажденіе производилось въ средѣ постоянной температуры, а, слѣд., время, необходимое для охлажденія до  $T_0$  росло пропорціонально нѣкоторой, вообще говоря, переменной положительной дробной степени отъ  $T$ .

Сопоставивъ приведенныя выше діаграммы съ этой зависимостью между  $T$  и  $t$ , не трудно вывести общую діаграмму для  $H$  въ зависимости отъ  $T$  и  $t$ , какъ его функціи. Эта діаграмма изображается черт. 3.



Если мы будемъ при упомянутыхъ выше условіяхъ производить охлажденіе жидкихъ тѣлъ до затвердѣванія, то, по выведенному, ко времени достиженія температуры затвердѣванія неоднобразіе теплого состоянія тѣла будетъ измѣняться по діаграммѣ — черт. 3;



Черт. 3.

температуры же переохлажденія, какъ даетъ опытъ, будутъ, напр. для динитрофенола (2, 4) съ нормальной температурой затвердѣванія  $113^{\circ}$ — $114^{\circ}$ , слѣдующія.

Т а б л и ц а № 1.  
100% динитрофенола 2,4.

Предварит. нагрѣвъ	Переохлажденіе	Затвердѣваніе.
153°,5 С	109°,0 С	111°,5 ( $105^{\circ}$ ) С.
149,5	109,3 (108)	111,5 (106)
130,0	109,0 (108)	111,3
117,0 (121)	109,5 (108,7)	111,3 (104)
114,0	110,0 (109)	111,4
116,0	109,7 (108,7)	
122,2	109,4 (108,2)	111,5 (106)
112,6	110,1 (109)	111,3.

(Въ скобкахъ показана температура окружающей динитрофеноль сѣрной кислоты; термометры до  $0,5^{\circ}$ ).

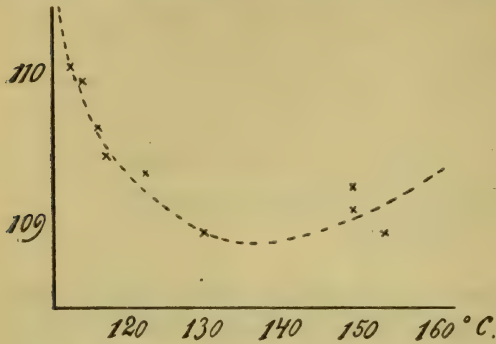
Діаграмма (черт. 4) представляетъ тѣ же результаты.

Постановка опытовъ была такою же, какая описана уже въ этомъ журналѣ за 1903 г. <sup>1)</sup>

На діаграммахъ (черт. 5, 6 и 7) представлены результаты подобныхъ же опытовъ надъ сплавами: 76% по вѣсу динитрофе-

<sup>1)</sup> А. Сапожниковъ и П. Гельвихъ. Ж. Р. Ф.-Х. О. 93, р. 1075. 1903.

нола и 24% нафталина, 20% динитрофенола и 80% нафталина и для ортонитрофенола. По оси абсциссъ отложены температуры предварительнаго нагрѣва, по оси ординатъ—температуры переохлажденія. На діаграммахъ довольно ясно виденъ minimum температуры начала затвердѣванія при опредѣленномъ предварительномъ нагрѣвѣ и засимъ ассимитотическое возрастаніе температуры начала

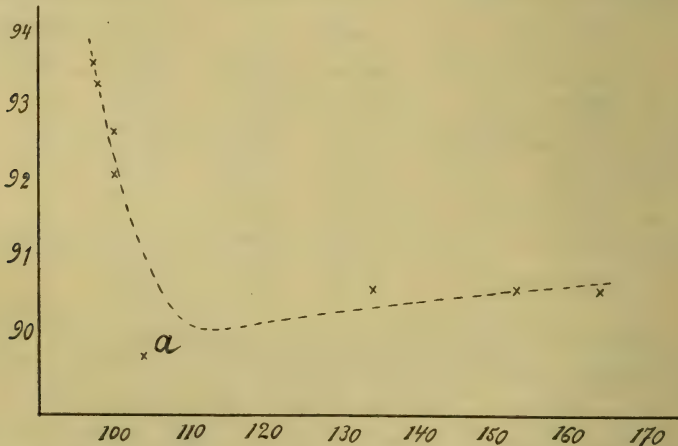


Черт. 4.

затвердѣванія; короче говоря, видно соотвѣстствіе между неоднобразіемъ тепловаго состоянія и степенью переохлажденія.

Итакъ, явленіе переохлажденія поучительно въ томъ отношеніи, что оно даетъ возможность въ нѣкоторой мѣрѣ судить о неодн-

образіи тепловаго состоянія; съ другой стороны оно показываетъ, что наблюдаемая нами жидкая фаза не должна сплошь состоять изъ жидкости, но можетъ содержать замѣтное количество твердаго тѣла.

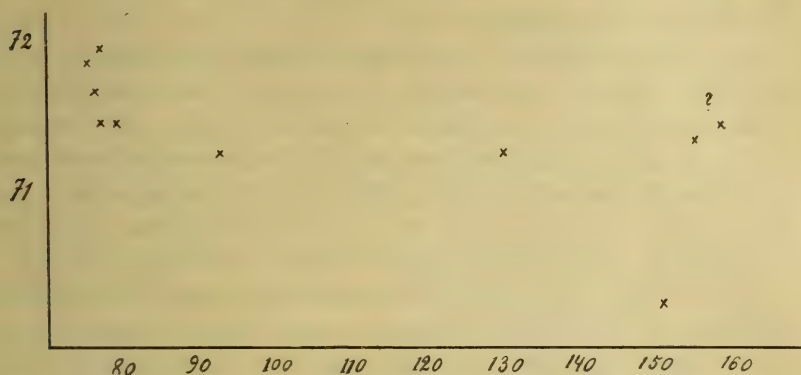


Черт. 5. Точка *a* получена при нагрѣваніи до 103.7 безъ предварительнаго затвердѣванія. При построеніи кривой она введена съ малымъ вѣсомъ.

Дѣйствительно, кромѣ приведеннаго выше разсужденія, правильность котораго подтверждается въ значительной степени данными опыта, за этотъ взглядъ говорятъ слѣдующія соображенія.

Въ переохлажденныхъ тѣлахъ при температурахъ достаточно низкихъ появляется муть, какъ бы отъ присутствія легкой пыли, напр., въ водѣ, или въ болѣе сильной степени, какъ, напр., въ описанныхъ витрофенолахъ и ихъ сплавахъ.

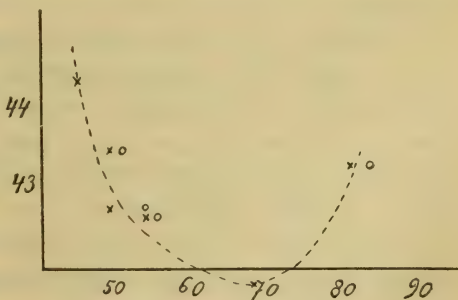
Кромѣ муты при переохлажденіи увеличивается вязкость жидкихъ тѣлъ, которая въ нѣкоторыхъ случаяхъ достигаетъ значительной степени. (Смѣсь сѣрной и азотной кислоты, напр., переохлажденная на  $50-60^{\circ}$  ниже температуры начала затвердѣванія, достигаетъ при этомъ состоянія очень густого сиропа).



Черт. 6. Неизвѣстно, отвѣчаютъ ли точки этой діаграммы предварительному нагрѣванію, или нѣтъ.

Изъ сказаннаго раньше можно съ большою степенью вѣроятности заключить, что въ переохлажденномъ жидкомъ тѣлѣ измѣненіе вязкости обуславливается измѣненіемъ числа твердыхъ частичекъ и строенія пленокъ вокругъ нихъ: измѣненіе работы при перемѣщеніи отдѣльныхъ частей жидкости объясняется измѣненіемъ потенціала послѣдней.

Если распространить это толкованіе вязкости на жидкости при обыкновенныхъ температурахъ, то во всѣхъ жидкостяхъ можно допустить также присутствіе твердыхъ частичекъ. Это не противорѣчитъ въ основѣ законамъ плавленія, такъ



Черт. 7. Кругами отмѣчены температуры окружающей сплавъ сѣрной кислоты.



какъ частички эти, окруженные со всѣхъ сторонъ жидкостью, находятся подъ давленіемъ, значительно разнящимся отъ внѣшняго. Объясняя вязкость присутствіемъ твердыхъ частичекъ, мы тѣмъ самымъ не отвергаемъ вязкости въ самой жидкости, а только хотимъ сказать, что пленки около твердыхъ частичекъ могутъ вліять на степень вязкости и ея измѣненія. Такимъ образомъ вязкость разлагается на два слагаемыхъ—вязкость по существу и кажущуюся вязкость, зависящую не отъ самой жидкости; возможно и, съ механической точки зрѣнія, даже желательно, чтобы первое слагаемое было нулемъ, но это не необходимо и на опытѣ врядъ ли можетъ быть подтверждено.

Сдѣлавши допущеніе относительно присутствія твердыхъ частичекъ въ жидкости, естественно, на томъ же основаніи, допустить присутствіе жидкихъ частичекъ въ твердомъ тѣлѣ, а отсюда можно съ одной стороны заключить, что подобно переохлажденію возможно существованіе перегрѣва, т. е. что возможно нагрѣть тѣло выше температуры плавленія безъ того, чтобы оно перешло въ жидкое состояніе, съ другой стороны, что для объясненія способности твердаго тѣла подвергаться деформациямъ нѣтъ необходимости приписывать особенныя соотвѣтственныя качества твердому тѣлу. Что касается перегрѣва, то наблюсти его непосредственно, какъ переохлажденіе, затруднительно, такъ какъ твердое тѣло нельзя перемѣшивать во время опыта, а поэтому оно плавится слоями, и условія плавленія измѣняются во время хода опыта не такъ, какъ условія затвердѣванія; но на существованіе перегрѣва во многихъ случаяхъ указываютъ болѣе высокія точки плавленія, чѣмъ затвердѣванія.

Обращаясь къ разсмотрѣнію деформаций твердаго тѣла, замѣтимъ, что по сказанному выше строеніе этихъ тѣлъ можетъ быть уподоблено строенію формовочной земли, т. е. что твердое тѣло можно разсматривать состоящимъ изъ отдѣльныхъ крупянокъ, соединенныхъ пленками, окружающими капельки жидкой фазы въ промежуткахъ между твердыми крупинками.

Какъ выше было сказано относительно вязкости въ жидкости, что ее можно сопоставить съ измѣненіемъ потенціала поверхностныхъ пленокъ, окружающихъ мелкія твердыя частички, такъ деформируемость въ твердомъ тѣлѣ можно сопоставить съ измѣненіемъ потенціала пленокъ, связывающихъ отдѣльныя твердыя частички. При этомъ нѣтъ необходимости считать твердую фазу не абсолютно твердою, такъ же какъ жидкую фазу не капельно

жидкою. Замѣтимъ, что кромѣ жидкой и твердой фазы въ физическихъ твердыхъ и жидкихъ тѣлахъ можетъ быть газообразная фаза; и чтобы не возвращаться къ этому вопросу, прибавимъ, что газообразная фаза не должна представляться намъ, какъ предѣлъ перехода изъ одной фазы въ другую безъ диссоціаціи, но что можно съ достаточнымъ основаніемъ считать, что изучаемая твердая, жидкая и газообразная фазы представляютъ только три послѣдовательныя состоянія въ цѣломъ ряду подобныхъ состояній. Относительно твердыхъ тѣлъ закономерное измѣненіе ихъ свойствъ съ температурой въ большихъ предѣлахъ даетъ больше вѣроятія предположить, что твердая фаза одна, и что нѣтъ твердыхъ фазъ низшаго порядка; въ газообразной фазѣ измѣненія свойствъ менѣе закономерны, что указываетъ на возможность существованія газообразныхъ фазъ разнаго порядка, причѣмъ обыкновенно наблюдаемое газообразное состояніе тѣлъ будетъ представлять (какъ въ случаѣ диссоціаціи паровъ простыхъ тѣлъ) смѣсь различныхъ газообразныхъ фазъ.

Обратимся снова къ разсмотрѣнію твердаго тѣла, какъ состоящаго изъ отдѣльныхъ твердыхъ частичекъ, обладающихъ извѣстной прочностью въ смыслѣ сопротивленія разрыву и сдвигу и ничтожно малыми деформациями, и изъ жидкихъ капель, представляющихъ въ своей массѣ сопротивленіе разрыву и сдвигу и дающихъ наблюдаемыя деформаціи; о газообразной фазѣ, какъ присутствующей, по всей вѣроятности, въ малой пропорціи, здѣсь говорить не будемъ.

Если въ твердомъ тѣлѣ вызвать деформацію, не переходя предѣла его упругости, то такая деформація будетъ отвѣчать въ нашемъ представленіи измѣненію формы капель безъ разрыва ихъ; при этомъ послѣ прекращенія дѣйствія усилія, вызывающаго деформацію, форма капель возстановится, а, слѣдовательно возстановится вызванная деформація.

Если, продолжая увеличивать деформацію, мы перервемъ часть капель, то вообще говоря, послѣ прекращенія дѣйствія усилія капли эти не возстановятся, и, слѣдовательно, часть деформаціи останется; это будетъ отвѣчать переходу за предѣлъ упругости.

Что касается начала уступчивости, то о немъ замѣтимъ слѣдующее. Жидкая капля при данной температурѣ и данномъ давленіи (внѣшнемъ) можетъ оставаться жидкою до тѣхъ поръ, пока давленіе, вызванное кривизною пленки, даетъ въ суммѣ съ внѣшнимъ давленіемъ необходимую величину, отвѣчающую состоянію равно-

вѣсія жидкой фазы; поэтому наименьшая кривизна при опредѣленной температурѣ (и при опредѣленной, средней формѣ) будетъ вполне опредѣленная, и, слѣдовательно, будетъ соответствовать наибольшимъ размѣрамъ капли; меньшіе размѣры также будутъ отвѣчать, конечно, равновѣсію.

Наименѣе прочными будутъ наибольшія капли и при разрывѣ онѣ первыя начнутъ рваться, но, какъ представляющія собой верхній предѣлъ, эти капли будутъ отвѣчать какъ тѣмъ, которыя при переходѣ въ твердое состояніе имѣли эти размѣры, такъ и тѣмъ, которыя имѣли большіе; ихъ число, слѣд., вообще говоря, сравнительно больше, чѣмъ капель ближайшихъ по размѣрамъ, и, когда деформация станеть сопровождаться разрывомъ этихъ слабѣйшихъ капель, уменьшеніе числа ихъ обусловитъ явленіе начала уступчивости, которое будетъ сопровождаться значительнымъ увеличеніемъ деформации безъ соответственнаго увеличенія усилія, ее вызывающаго. Это будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока необходимость разрывать болѣе прочныя капли не потребуетъ большаго усилія.

За началомъ уступчивости твердыя тѣла деформируются съ одной стороны благодаря деформациямъ жидкихъ частичекъ, съ другой—благодаря разрыву ихъ.

Если послѣ перехода за предѣлъ уступчивости устранить деформирующія усилія, то не разорванныя капли возстановятъ свою форму, послѣ чего дальнѣйшее приложеніе усилія не вызоветъ остающихся деформаций, пока усилія не будутъ больше ранѣе приложеннаго, иначе говоря—предѣлъ упругости возвысится.

Изъ сказаннаго между прочимъ слѣдуетъ, что наростаніе деформаций происходитъ не непрерывно, а толчками. Въ обыкновенныхъ случаяхъ изслѣдованія толчки эти не замѣчаются, но напримѣръ въ опытахъ А. П. Курдюмова <sup>1)</sup> у нѣкоторыхъ сплавовъ мѣди и цинка замѣчается прерывчатость. Въ обыкновенныхъ опытахъ легко допустить, что подобная прерывчатость скрадывается массой передающихъ величину деформации частей. Такое допущеніе оправдывается опытами надъ измѣненіемъ магнитной проницаемости стали при растяженіи <sup>2)</sup>, которое показываетъ, что эта проницаемость мѣняется толчками, причемъ различно для перваго и послѣдующихъ растяженій.

Изъ сказаннаго ранѣе можно было видѣть, что болѣе быстрое

---

<sup>1)</sup> Монографія о мѣдноцинковыхъ сплавахъ, стр. 539 и слѣд.

<sup>2)</sup> Фреше. *Revue d'Artillerie*. Février, p. 313. 1904.



измѣненіе температуры твердаго тѣла должно вызывать болѣе мелкое строеніе въ нашемъ смыслѣ, а болѣе мелкое строеніе повышаетъ прочность тѣла. Подобное явленіе замѣчается при закалкѣ стали. Различіе кривыхъ измѣненія магнитной проницаемости закаленной и не закаленной стали въ упомянутыхъ выше опытахъ дополняетъ картину структуры закаленной стали, структуры, конечно, въ нашемъ смыслѣ.

Если принимать данное нами объясненіе упругихъ свойствъ тѣла, то твердое тѣло, доведенное до очень низкихъ температуръ, должно обладать предѣломъ упругости близкимъ къ предѣлу сопротивленія разрушенію, ибо верхній предѣлъ размѣра капель постепенно понижается, причемъ число капель, соотвѣствующихъ этому предѣлу, растетъ.

И дѣйствительно, при низкихъ температурахъ произведенные опыты подтверждаютъ этотъ выводъ: для стали, напр., около  $-60^{\circ}$ — $-80^{\circ}$  С. наблюдается уже только незначительная разница между обоими предѣлами при растяженіи.

Наконецъ для твердаго тѣла наблюдается измѣненіе объема, соотвѣствующее той или другой деформации, характеризуемое коэффициентомъ  $\mu$ <sup>1)</sup>. При допущенномъ строеніи увеличеніе объема, если пренебречь газообразной фазой, идетъ засчетъ образованія большихъ промежутковъ между твердыми частичками отъ растягиванія капель, не увеличивающихся, можно допустить, въ объемѣ, и отчасти отъ разрыва послѣднихъ. Съ пониженіемъ температуры твердая фаза, остывая, должна получать по объему все болѣе и болѣе преобладающее значеніе, жидкая—наоборотъ, почему увеличеніе объема при растяженіи, напр., должно при низкихъ температурахъ приближаться къ пропорціональности удлиненію, т. е. коэффициентъ  $\mu$  падать, что подтверждается опытомъ.

Есть еще много областей, въ которыхъ допущеніе сосуществованія фазъ значительно упрощаетъ разсмотрѣніе явленій,—какъ на примѣръ, можно указать на необходимость при этомъ допущеніи существованія температуры наибольшей плотности воды благодаря меньшей плотности твердой фазы ея, чѣмъ жидкой,—но въ настоящемъ введеніи мы остановимся только еще на одной сторонѣ неоднородности, не имѣющей прямого отношенія къ физикѣ, но могущей тѣмъ не менѣе представлять нѣкоторый интересъ. Для про-

---

<sup>1)</sup> Отношеніе поперечнаго сжатія или расширенія къ продольному растяженію или сжатію.

стоты возьмемъ частный примѣръ явленія, сопровождаемаго неоднобразіемъ тепловаго состоянія, и рассмотримъ этотъ примѣръ совершенно объективно, не дѣлая никакихъ предположеній. Допустимъ, что намъ даны двѣ пробирки съ расплавленнымъ динитрофеноломъ при одной и той же температурѣ. Мы ихъ помѣщаемъ въ совершенно одинаковыя, по нашимъ понятіямъ, условія и начинаемъ охлаждать. Въ одной пробиркѣ жидкость очень скоро начинаетъ затвердѣвать и затвердѣваетъ окончательно; въ другой она продолжаетъ оставаться въ своемъ прежнемъ состояніи. Перебирая всѣ предшествующія условія, въ числѣ которыхъ должна быть причина такого противорѣчія законамъ природы, мы узнаемъ только одно что пробирка, въ которой жидкость не затвердѣваетъ, была предварительно нагрѣта очень сильно, но что это не повліяло на состояніе ея содержимаго: при началѣ нашего опыта обѣ пробирки были совершенно тождественны. Если бы пробирки были живыя, мы бы это объяснили просто памятью и волею.

---

## Sur les systèmes qui ne sont pas homogènes au point de vue de la thermodynamique.

Par. M. P. Helwig.

L'auteur étudie les erreurs systématiques dues à la non-homogénéité thermique du corps soumis à l'expérience à ses états précédants de l'observation. L'auteur considère plus particulièrement la surfusion des liquides en les prenant pour mélange des particules solides et liquéfiées; l'évaluation du potentiel thermodynamique conduit à la conclusion que cet état de mélange devient la cause de l'abaissement de la température de l'équilibre (instable) du liquide; la non-homogénéité ( $H$ ) peut être mesurée par le degré de surfusion.

$H$  est une fonction de beaucoup de paramètres desquels l'auteur ne considère que deux: la durée ( $t$ , fig. 1) de refroidissement du liquide et sa température initiale ( $T$ , fig. 2); si l'élévation de  $T$  est liée à l'agrandissement de  $t$  la fonction  $H$  a un maximum (fig. 3).

Les expériences de l'auteur sur le dinitrophénol ont montré en effet un minimum de la température de surfusion correspondant au maximum de  $H$  (fig. 4).

L'idée de l'existence des gouttelettes du liquide intercalées parmi les éléments solidifiés peut éclaircir d'après les raisonnements de l'auteur certaines particularités des corps élastiques solides.



## ФОРМУЛА ГЕРЦА И ЕЯ ОПЫТНАЯ ПРОВѢРКА.

А. Н. Д и н н и к а.

Въ концѣ своей работы «*Über die Berührung elastischer Körper*» <sup>1)</sup> Герцъ останавливается на вопросѣ объ ударѣ двухъ одинаковыхъ упругихъ шаровъ и выводитъ слѣдующую формулу для времени удара:

$$t=2,9432R\sqrt[5]{\frac{25\pi^2\delta^2(1-\sigma^2)}{8cE^2}}^2) \dots\dots\dots (1)$$

гдѣ  $t$ —время удара, т. е. время, протекающее отъ момента первого соприкосновенія до момента послѣдняго соприкосновенія шаровъ.

$R$  — радіусъ шаровъ.

$\delta$  — плотность матеріала.

$\sigma$  — постоянная Пуассона.

$E$  — модуль Юнга.

$c$  — относительная скорость въ моментъ перваго касанія.

Формула эта выведена съ нѣкоторыми допущеніями при интегрированіи дифференціальныхъ уравненій упругаго удара. Поэтому было бы желательно подтвердить правильность этой формулы опытнымъ путемъ. Измѣренія Гамбургера <sup>2)</sup> дали результаты, довольно хорошо согласующіеся съ формулой. Къ сожалѣнію они произведены въ очень небольшихъ предѣлахъ начальной скорости—всего отъ 7,37 и до 44,3  $\frac{\text{сент.}}{\text{сек.}}$  — и только съ одной парой стальныхъ и одной парой латунныхъ шаровъ.

<sup>1)</sup> Н. Hertz. *Gesammelte Werke*. 1, p. 155.

<sup>2)</sup> Въ цитируемой статьѣ приведена формула

$$t = 2,9432 \sqrt[5]{\frac{25}{16 k_1^2 k_2^2 c}},$$

гдѣ  $k_1$  и  $k_2$  особые коэфф., введенные Герцомъ. Выражая ихъ черезъ радіусъ шаровъ, плотность матеріала, модуль Юнга и постоянную Пуассона, получаемъ формулу (1).

<sup>3)</sup> М. Hamburger. *Wied. Ann.* 28. 1886.

Съ цѣлю болѣе обстоятельной провѣрки формулы Герца нами былъ произведенъ рядъ опытовъ по опредѣленію времени удара двухъ шаровъ.

Опыты производились слѣдующимъ образомъ: два одинаковыхъ шара подвѣшивались бифилярно на тонкихъ мѣдныхъ проволокахъ. Въ положеніи равновѣсія шары касались другъ друга. Затѣмъ одинъ изъ нихъ отводился съ помощью нити на опредѣленное разстояніе. Нить пережигалась. Шаръ, падая, ударялся о другой шаръ и замыкалъ на весьма малый промежутокъ времени  $t$  цѣпь батарей и баллистическаго гальванометра. Время удара  $t$  вычислялось по отклоненіямъ гальванометра, заранѣе градуированнаго съ помощью нормальнаго элемента и эталона емкостей.

Скорость же шара с находилась по высотѣ паденія его.

Переходимъ къ результатамъ.

Шары изъ закаленной стали, употребляемые для шариковыхъ подшипниковъ.

Для этихъ шаровъ, чрезвычайно твердыхъ,  $E=24000 \frac{\text{кгр.}}{\text{кв. мм.}}$ ,  $\sigma=0,3$ . Радиусъ шаровъ  $R=0,95$  сант.

Въ таблицѣ I приведены: скорости въ моментъ удара; наблюденное время удара въ миллионныхъ доляхъ секунды и время удара, вычисленное по формулѣ Герца.

Т а в л и ц а I.

Скорость.	$t$ наблюденное.	$t$ вычисленное.
41,4 $\frac{\text{санти.}}{\text{сек.}}$	$66,0 \cdot 10^{-6}$	$64,5 \cdot 10^{-6}$
82,8	56,8	56,1
124,0	52,2	51,8
165,6	48,6	48,9
207,0	46,8	46,7

Шары изъ того же матеріала, но радиуса 1,12 сант.

Результаты приведены въ таблицѣ II.

Для дальнѣйшихъ опытовъ нами были приобрѣтены у фирмы Шухардтъ-Шютте два стальныхъ шара діаметромъ въ 3 дюйма.

Непосредственные измѣренія дали:

$$R=3,81$$

$$\delta=7,78$$

Коэффициенты упругости этихъ шаровъ намъ извѣстны не были. Поэтому при вычисленіи времени удара были приняты тѣ же коэффициенты, что и для малыхъ шаровъ.

Результаты приведены въ табл. III.

Т а б л и ц а II.

Скорость.	t наблюден- ное.	t вычислен- ное.	Скорость.	t наблюден- ное.	t вычислен- ное.
4,22	$124 \cdot 10^{-6}$	$120 \cdot 10^{-6}$	74,5	$67,9 \cdot 10^{-6}$	$67,7 \cdot 10^{-6}$
2,44	105	102	78,6	67,7	67,0
11,7	98	98	82,8	66,2	66,3
15,9	92	92	86,9	65,8	65,9
20,2	88	88	91,1	65,3	65,0
24,4	86	85	117	63,2	61,8
29,0	82	82	125	61,7	61,0
32,4	81	80	132	61,3	60,3
37,3	77	78	145	60,0	59,2
41,4	75	76	166	57,8	57,7
45,4	74	75	186	56,3	56,4
49,6	73	73	207	54,8	55,2
53,8	73	72	228	54,1	54,6
58,0	69,5	71	284	52,4	53,2
62,2	69,3	70	269	51,6	52,4
66,2	68,2	69	290	50,7	51,6
70,4	68,1	68	—	—	—

Разница между числами опыта и теоріи, какъ видно изъ табл. III, значительнѣе, чѣмъ въ двухъ первыхъ случаяхъ. Въ общемъ время вычисленное менѣе времени наблюденнаго.



ТАБЛИЦА III

Скорость.	t <sub>1</sub> наблюдаемое.	t <sub>2</sub> вычисленное.	$t \sqrt[5]{c}$
10 $\frac{\text{сант.}}{\text{сек.}}$	363 . 10 <sup>-6</sup> сек.	346 . 10 <sup>-6</sup> сек.	0,57 . 10 <sup>-3</sup>
20	316	301	0,57
30	288	278	0,57
40	272	262	0,57
50	258	251	0,56
60	248	242	0,56
70	240	234	0,56
80	234	228	0,56
90	228	223	0,56
100	224	218	0,56
110	217	214	0,56
120	214	210	0,56
130	210	207	0,56
140	206	204	0,56
150	203	201	0,55
160	198	199	0,55
170	197	196	0,55
180	195	194	0,55
190	192	192	0,55
200	190	190	0,55
210	189	188	0,55
220	188	186	0,55
230	186	185	0,55
240	185	183	0,55
250	184	182	0,56
260	183	181	0,56
270	179	179	0,55

Весьма возможно, что это происходитъ отъ того, что въ дѣйствительности  $E$  для нашихъ шаровъ менѣе 24000  $\frac{\text{килогр.}}{\text{кв. мм.}}$ , принятыхъ при вычисленіи по формулѣ (I) <sup>1)</sup>.

По формулѣ (I)

$$t \sqrt[5]{c} = \text{const.}$$

Въ послѣднемъ столбцѣ таб. III вычисленъ по даннымъ опыта этотъ const., для различныхъ скоростей. Оказывается, что онъ весьма медленно уменьшается съ увеличеніемъ скорости удара.

Тотъ же const., вычисленный по формулѣ Гертца и даннымъ табл. I равенъ  $0,55 \cdot 10^{-3}$ .

Цинкъ. Радиусы шаровъ  $R = 2,42$ ; плотность  $\delta = 6,90$ . Коэфф. упругости брались средніе:  $E = 8700$  и  $\sigma = 0,230$  (литой цинкъ).

Результаты приведены въ табл. IV.

Т а б л и ц а IV.

Скорость.	t наблюденное.	t вычисленное.	$t \sqrt[5]{c}$
1,03	$440 \cdot 10^{-6}$	$502 \cdot 10^{-6}$	$0,44 \cdot 10^{-3}$
1,55	415	462	0,45
2,07	397	437	0,45
2,59	366	418	0,44
3,11	356	403	0,45
3,63	332	390	0,43

Дальнѣйшихъ результатовъ не приводимъ, ибо при  $c = 3,63$  на шарахъ появились слѣды ударовъ. Формула же Гертца выведена въ предположеніи, что деформации не достигаютъ предѣловъ упругости.

Разница между временами вычисленнымъ и наблюденнымъ весьма значительна. Законъ Гертца

$$t \sqrt[5]{c} = \text{const.}$$

приблизительно справедливъ.

<sup>1)</sup> Въ среднемъ для стали  $E = 20000 - 22000$ .

Свинецъ.

$R = 2,42$ ,  $\delta = 11,3$ . Коэфф. упругости брались  $E = 1800$ ,  $\sigma = 0,375$ . Результаты получены слѣдующіе (табл. V).

Т а в л и ц а V.

Скорость.	$t$ наблюденное.	$t$ вычисленное.	$t \sqrt[5]{c}$
0,52	$904 \cdot 10^{-6}$	$1270 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-3}$
1,04	1000	1106	1,01
1,55	1108	1022	1,21

Результатовъ дальнѣйшихъ опытовъ не приводимъ по той же причинѣ, что и для цинка.

Таблица V показываетъ, что для свинца формула Герца не пригодна.

Формулу Герца можно обобщить. Именно, если шары неравны и изъ разныхъ матеріаловъ, то, сохраняя предыдущія обозначенія, получимъ слѣдующее выраженіе для времени удара:

$$t = 2,9432 \sqrt[5]{\frac{25\pi^2 \left( \frac{1-\sigma_1^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2^2}{E_2} \right)^2 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}{16c \left( \frac{1}{R_1^3 \delta_1} + \frac{1}{R_2^3 \delta_2} \right)^2}} \dots \dots (2)$$

Разберемъ два частныхъ случая <sup>1)</sup>.

# I. Шары равны и изъ одинаковаго матеріала.

Въ этомъ случаѣ, полагая

$$R_1 = R_2 \quad E_1 = E_2 \quad \sigma_1 = \sigma_2 \quad \delta_1 = \delta_2,$$

получимъ:

$$t = 2,9432 R \sqrt[5]{\frac{25\pi^2(1-\sigma^2)^2\delta^2}{8cE^2}} \dots \dots \dots (3)$$

т. е. формулу Герца, какъ частный случай болѣе общей формулы (2).

<sup>1)</sup> Выводъ этой формулы и ея подробный разборъ будетъ напечатанъ въ «Извѣстїяхъ Кіевск. Политехн. Инст.»



## II. Шаръ ударяется о плоскость изъ того же матеріала.

Для этого случая въ общей формулѣ (2) надо положить:

$$R_2 = \infty \quad \sigma_1 = \sigma_2 \quad E_1 = E_2 \quad \delta_1 = \delta_2;$$

тогда получаемъ:

$$t_1 = 2,9432 R \sqrt[5]{\frac{25\pi^2 \sigma^2 (1-\sigma^2)^2}{4cE^2}} \dots \dots \dots (4)$$

Сравнивая (3) и (4), имѣемъ:

$$t_1 : t = \sqrt[5]{2} \dots \dots \dots (6)$$

т. е. время удара двухъ равныхъ шаровъ изъ одинаковаго матеріала въ  $\sqrt[5]{2}$  разъ менѣе, чѣмъ время удара одного изъ этихъ шаровъ о плоскость изъ того же матеріала.

Для провѣрки формулы (4) нами былъ произведенъ рядъ опредѣленій времени удара стального шарика о плоскость изъ закаленной стали. Радиусъ шарика  $R = 1,12$  см. Результаты приведены въ табл. VI.

Т а б л и ц а VI.

Скорость.	$t$ наблю- денное.	$t$ вы- численное по (4).	Скорость.	$t$ наблю- денное.	$t$ вы- численное по (4).
2,54	$159.10^{-6}$	$153.10^{-6}$	80	79	78
5	138	136	90	77	76
10	118	118	100	75	75
15	112	109	110	74	73
20	105	103	120	72	72
30	97	95	130	72	71
40	89	90	140	69	70
50	86	86	150	68	69
60	83	83	160	68	68
70	81	80			

При скорости  $160 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$  на плоскости появились слѣды ударовъ, и далѣе опыты не производились.

---

Такимъ образомъ изъ приведенныхъ данныхъ видно, что формула Герца довольно хорошо согласуется съ результатами опытовъ въ случаѣ стали; для цинка она вѣрна лишь приблизительно; для свинца же непримѣнима вовсе.

Для стали подтверждается опытами и правильность формулы (4). Дальнѣйшіе опыты съ другими веществами производятся въ настоящее время въ Физической Лабораторіи Кіевского Политехникума.

Мартъ 1906 г.

---

## La formule de H. Hertz et sa vérification expérimentale.

Par M. A. Dinnik.

L'auteur a calculé de ses expériences galvanométriques la durée du contact pendant le choc de deux sphères égales et l'a trouvée bien concordante pour les sphères en acier avec celle déduite de la formule connue de Hertz (1); pour le cas de zinc se manifeste déjà une certaine discordance qui devient complète pour le plomb. L'auteur a vérifié pour le cas du choc de la sphère en acier contre une plaque plane en acier sa formule (2) plus générale que celle de Hertz.

---

## Внутреннее треніе льда.

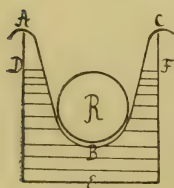
Б. П. Вейнберга.

### ГЛАВА II.

#### Непосредственныя опредѣленія коэффициента внутренняго тренія льда.

§ 1. Постановка опыта. Такъ какъ изъ примѣнявшихся мною методовъ наиболѣе чувствительнымъ былъ методъ закручиванія, то я рѣшилъ воспользоваться для изслѣдованія явленія внутренняго тренія во льдѣ этимъ методомъ. Чтобы не вносить осложненій возможнымъ различіемъ коэффициента внутренняго тренія льда для различныхъ направленій, я для закручиванія бралъ обыкновенно цилиндры (или призмы), приготовленные такъ, чтобы ихъ ось совпадала съ оптической осью льда, т. е. была перпендикулярна къ поверхности замерзанія.

Для приготовленія такого цилиндра изъ кабана льда выпиливался кусокъ ввидѣ продолговатаго прямоугольнаго параллелепипеда. Обтесывая этотъ кусокъ небольшимъ топоромъ или ножомъ (наиболѣе удобнымъ оказался карманный ножъ большого калибра — лезвіе



Черт. 1.

11 см.), я придавалъ ему сначала приблизительно цилиндрическую форму. Для дальнѣйшаго уменьшенія неровностей я въ опытахъ, произведенныхъ зимою 1905 г. въ С.-Петербургѣ надъ Невскимъ льдомъ, и въ первой половинѣ опытовъ надъ ледниковымъ льдомъ, произведенныхъ лѣтомъ 1905 г. въ Тироль, прокатывалъ такіе цилиндры на горячей плитѣ или на подносѣ, равномерно нагрѣтомъ горячею водою. Въ послѣдующихъ же опытахъ я пользовался особымъ корытцемъ *ABC* (черт. 1) съ закругленнымъ дномъ; это корытце я помѣщалъ въ ванну *DEF* съ горячею водою и возможно быстро поворачивалъ въ немъ, зацѣпляя ногтями, обскобленный ножомъ цилиндръ *R*. Изготовленіе ледяныхъ цилиндровъ при длинѣ около

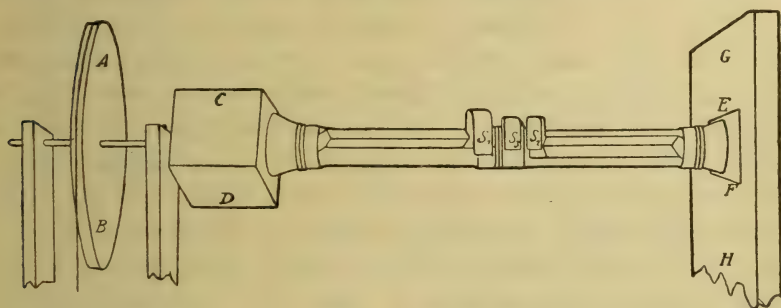


30 см. и діаметръ около 2 см., и задѣлка ихъ въ приборъ для крученія являются довольно капризнымъ дѣломъ: случилось, что лишь десятый изъ цилиндровъ, начатыхъ обдѣлкою, удавалось благополучно закрѣпить на мѣстѣ.

Формула

$$\eta = \frac{2 Fdl}{\pi r^4 \varphi'} \dots \dots \dots (26)$$

выражаетъ коэффициентъ внутренняго тренія и въ томъ случаѣ, если подъ  $l$  понимать разстояніе двухъ слоевъ, перпендикулярныхъ къ длинѣ цилиндра, а подъ  $\varphi'$ —быстроту измѣненія угла поворота одного изъ этихъ слоевъ относительно другого. Приложение формулы (26) на опытѣ при такомъ ея истолкованіи имѣетъ то преимущество, что такимъ путемъ исключаются деформаціи концовъ закрѣпляемаго образца. Это особенно важно было имѣть въ виду, начиная опыты со льдомъ, для того, чтобы устранить возможное



Черт. 2.

плавленіе льда подъ вліяніемъ давленій, наличность которыхъ неизбежна въ мѣстахъ закрѣпленія концовъ цилиндровъ. Для закрѣпленія концы цилиндровъ вставлялись въ продѣланныя раскаленнымъ металлическимъ стержнемъ (или буравчикомъ и ножикомъ) отверстія или углубленія въ двухъ кускахъ льда, а эти куски предварительно пригонялись такъ, чтобы туго входить въ суживающіяся кнаружи отверстія  $EF$  (черт. 2) неподвижной вертикальной доски  $GH$  и въ подобное же углубленіе въ ящикѣ  $CD$ , скрѣпленномъ посредствомъ горизонтальной оси съ вертикальнымъ кругомъ крученія  $AB$ . Мѣста скрѣпленія запломбировывались и заклеивались мягкимъ свѣгомъ, обильно смоченнымъ водою <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> При отсутствіи свѣга (въ нѣкоторыхъ лѣтнихъ опытахъ) я пользовался натертымъ на теркѣ льдомъ.

Для того же, чтобы слѣдить за относительными угловыми перемѣщеніями нормальныхъ къ оси слоевъ, я надѣвалъ на цилиндръ алюминіевыя оправки (черт. 3), снабженныя зеркальцами  $s$  и устроенныя такъ, чтобы, соотвѣтственно отгибая полоску съ зеркальцемъ въ плоскости, проходящей черезъ ось, и въ плоскости, перпендикулярной къ оси, можно было направить въ трубу пучокъ лучей, идущихъ отъ шкалы и отраженныхъ отъ зеркальца. Изображенная на черт. 3 форма оправокъ позволяетъ привести въ поле зрѣнія трубы два или три зеркальца, которыя закрѣплены на слояхъ цилиндра, гораздо далѣе отстоящихъ другъ отъ друга, чѣмъ эти зеркальца, и совершаютъ такія же угловыя перемѣщенія, какъ эти слои. Такъ, на черт. 2 изображены три подобныхъ оправки съ зеркальцами  $s_1$ ,



Черт. 3.

$s_2$  и  $s_3$ , которыя давали возможность слѣдить за угловыми перемѣщеніями слоевъ, близкихъ къ кругу крученія, — зеркальце  $s_1$  —, слоевъ, близкихъ къ доскѣ  $GH$ , — зеркальце  $s_2$  — и среднихъ слоевъ — зеркальце  $s_3$ . Убѣдившись, что въ томъ случаѣ, когда правая оправка была надѣта на конецъ цилиндра, вставленный въ кусокъ льда въ отверстіи  $EF$ , зеркальце  $s_2$  играло лишь контрольную роль и давало почти неизмѣнныя показанія и что перемѣщенія изображенія шкалы въ среднемъ зеркальцѣ были приблизительно вдвое меньше перемѣщеній изображенія шкалы въ лѣвомъ зеркальцѣ, я сталъ по большей части пользоваться только одною болѣе короткою лѣвою оправкою, помѣщаемую у ящика  $CD$ : укороченіе оправки уничтожало вліяніе тряски, дѣлавшей въ періоды большой ходьбы въ домѣ изображеніе шкалы расплывчатымъ.

Для скрѣпленія этихъ оправокъ съ ледяными цилиндрами я оборачивалъ цилиндръ въ соотвѣтствующемъ мѣстѣ полоскою бумаги (для уменьшенія теплопроводности), надѣвалъ оправку, завязывалъ веревочкою и клеилъ мокрымъ снѣгомъ, который по замерзаніи образовывалъ крѣпкое соединеніе оправки съ цилиндромъ и ближайшимъ кускомъ льда.

Въ опытахъ зимы 1905 г. приборъ ставился снаружи дома на подоконникѣ, такъ, чтобы цилиндръ льда приходился противъ нижней части форточки, наблюденія же производились изъ комнаты при открытой форточкѣ. Зеркальца не запотѣвали при этомъ, такъ какъ они приходились въ нижнемъ потокѣ холоднаго воздуха, втекавшаго въ комнату, а не въ верхнемъ потокѣ теплаго, шедшаго изъ комнаты. Въ опытахъ же зимы 1905—1906 гг. я, благодаря

любезности преподавателя физики гимназіи Императорскаго Человѣколюбиваго Общества А. Н. Бажина <sup>2)</sup>, могъ пользоваться одною изъ комнатъ физическаго кабинета этой гимназіи и не закрывать въ ней окна втеченіе всей зимы, — вслѣдствіе чего наблюденія упростились. Кромѣ того въ опытахъ 1905 г. приборъ стоялъ открытымъ, изъ за чего цилиндры испытывали замѣтное уменьшеніе размѣровъ вслѣдствіе улетучиванія льда и ставали иногда, при освѣщеніи солнцемъ, и при температурахъ ниже 0°. Зимой же 1905/6, я видоизмѣнилъ приборъ, устроивъ его ввидѣ ящика, передняя стѣнка котораго снималась на время наблюденій и на дно котораго помѣщалось нѣсколько кусковъ льда, чтобы поддерживать пары льда близкими къ насыщенности и задерживать уменьшеніе размѣровъ цилиндровъ.

§ 2. Погрѣшности опыта. Погрѣшности опыта слагаются изъ погрѣшностей измѣренія и изъ погрѣшностей, зависящихъ отъ условій опыта и отъ недостатковъ самаго метода.

Измѣренію подвергались:

- 1) сила  $F$ ,
- 2) плечо  $a$  пары силъ=радіусу  $R$  круга крученія,
- 3) разстояніе  $l$  между серединами оправокъ или—въ случаѣ одной оправы—отъ середины этой оправы до мѣста закрѣпленія образца у доски  $CD$ ,

- 4) периметръ  $p$  цилиндра (или призмы),
- 5) разстояніе  $D$  между зеркаломъ и шкалою.

Огмѣчались:

- 6) моментъ  $t$  отчета показанія шкалы,
- 7) показаніе  $n$  шкалы,
- 8) показаніе  $\theta$  термометра, прикрѣпленнаго тоже снаружи, но на другомъ окнѣ.

Сила  $F$  опредѣлялась по массѣ  $P$  привѣшенныхъ гирь, которая была извѣстна съ ошибкою, никакъ не превышавшею  $\frac{1}{2}\%$ . Радиусъ круга крученія былъ опредѣленъ изъ измѣренія длины бороздки на кругѣ и оказался равнымъ 12.57 см. съ ошибкою, тоже не достигавшею  $\frac{1}{2}\%$ .

Разстояніе  $l$  могло быть опредѣлено лишь приблизительно, такъ какъ оправка обхватывала собою довольно широкой кусокъ цилиндровъ (около 2 см.),—и о томъ, перемѣщеніямъ какого слоя соотвѣтствовали перемѣщенія оправки, можно было судить до извѣстной

<sup>2)</sup> Приношу ему искреннюю благодарность за его содѣйствіе.



степени гадательно. Ошибка отъ невѣрнаго опредѣленія  $l$  врядъ ли всетаки превышала  $2-4\%$ , такъ какъ длина стержней была  $30-40$  см..

Периметръ  $p$  стержней я измѣрялъ въ двухъ-трехъ мѣстахъ и рѣдко чаще раза въ день, чтобы лишній разъ не задѣть оправки, такъ какъ послѣ этого во избѣжаніе вліянія упругаго послѣдствія въ нихъ приходилось выжидать нѣкоторое время. По этой же причинѣ я переставлялъ зеркальца, отгибая полоску съ зеркальцемъ, лишь въ крайнихъ случаяхъ,—когда нельзя было больше переставлять шкалу, а въ трубѣ видны были уже крайнія ея дѣленія. Периметръ измѣрялъ я бумажною лентою, подбирая, какой кусокъ ея надо отогнуть, чтобы осталая часть обхватывала вплотную цилиндръ, и опредѣляя затѣмъ длину этой полоски отъ конца до мѣста перегиба линейкою съ дѣленіями на миллиметры. Повторныя измѣренія периметра давали для того же мѣста образца значенія, рѣдко разнившіяся болѣе, чѣмъ на  $1$  мм., что, при обычной длинѣ периметра около  $9$  см., позволяетъ предполагать ошибку въ измѣреніи каждаго отдѣльнаго значенія  $r$  въ  $1-2\%$ .

Разстояніе  $D$  между зеркалами и шкалою (около  $2$  м.) измѣрялось (довольно рѣдко) мѣрною лентою, причемъ ввиду нѣкоторыхъ перестановокъ, какъ трубы со шкалою, такъ и зеркалъ, вполне возможна погрѣшность въ  $1\%$ .

Показанія шкалы отчитывались черезъ промежутки времени отъ  $15$  сек. до  $8$  часовъ, смотря по тому, соответствовали ли наблюденія начальнымъ или конечнымъ стадіямъ послѣ привѣски или снятія груза, большой ли или малой быстротѣ закручиванія.

Ошибка каждаго отчета при самыхъ неблагопріятныхъ условіяхъ не могла превышать  $0.05$  см.; ошибка опредѣленія момента отчета не превышала  $2-3$  сек., такъ что значенія  $\frac{dn}{dt}$  можно считать точными въ предѣлахъ  $1-5\%$ , смотря по самой величинѣ этой быстроты перемѣщенія шкалы.

Такимъ образомъ отъ однѣхъ ошибокъ измѣренія значенія  $n$  легко могли быть невѣрными на  $5-10\%$ . Ввиду этого можно было не обращать вниманія на ходъ моихъ карманныхъ часовъ, на неточности примѣнявшихся мною эталоновъ длины и вѣса и принятаго значенія  $g$  ( $980 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}^2}$ ).

Показанія термометра отчитывались нѣсколько разъ въ сутки, а температуру воздуха въ промежуточные моменты я для опытовъ

1905 г. вычислялъ, пользуясь данными Николаевской Главной Физической Обсерваторіи <sup>1)</sup> и принимая, что ходъ измѣненій температуры воздуха около термографа обсерваторіи и около моего цилиндра со льдомъ (окно съ приборомъ выходило во дворъ) приблизительно одинаковъ. Зимой же 1906 г. около прибора былъ поставленъ термографъ и положенъ термометръ.

Такъ какъ ошибки отчета термометра могли достигать  $0^{\circ}2 R$ . и такъ какъ ошибка отъ интерполяціи могла быть такой же величины, то среднія температуры за промежутки времени между двумя наблюденіями могутъ быть легко ошибочными на  $0^{\circ}5 C.$ ,—въ особенности, если принять во вниманіе, что опредѣлялась такимъ образомъ температура воздуха, а не температура льда, измѣненія которой неизбѣжно отставали отъ измѣненій температуры воздуха и которая могла замѣтно отъ нея отличаться.

Это условіе опыта оказалось такимъ образомъ въ значительной мѣрѣ неопредѣленнымъ, такъ какъ опытъ показалъ, что температура крайне сильно измѣняетъ внутреннее треніе льда, какъ это разобрано подробнѣе въ § 4.

Другимъ условіемъ, нарушающимъ достовѣрность полученныхъ мною значеній  $\eta$ , является несоотвѣтствіе постановки опыта теоретическимъ предположеніямъ. Формула (26) относится къ случаю закручиванія тѣла строго цилиндрической формы при совпаденіи оси крученія съ осью цилиндра. Между тѣмъ по самому способу изготовленія цилиндровъ они (особенно при приготовленіи ихъ прокатываніемъ по плитѣ) оказывались обыкновенно замѣтно коническими (разность радіусовъ на концахъ достигала въ иныхъ случаяхъ  $10-16\%$ ), скорѣе эллиптического сѣченія, чѣмъ кругового, и съ довольно бугристою поверхностью; при закрѣпленіи же могла получиться и нѣкоторая эксцентричность установки, и замѣтное несовпаденіе оси вращенія съ осью цилиндра и съ оптической осью кристалловъ.

Различіе между радіусами различныхъ сѣченій я *отчасти* вводилъ въ расчетъ, принимая въ формулѣ (26) за  $\frac{1}{r^4}$  среднія значенія этой величины, т. е. считая стержни коническими. Точно также вводилъ въ вычисленія я и измѣненія размѣровъ стержней съ теченіемъ времени отъ испаренія и таянія, принимая эти измѣ-

<sup>1)</sup> Любезно сообщенными мнѣ г. Шукевичемъ, которому приношу за это благодарность.

ненія пропорціональними времени, но такое предположеніе тожѣ произвольно, ввиду переменнѣй температуры и влажности воздуха и ввиду происходившихъ смѣнъ улетучиванія и таянія. Это обстоятельство вмѣстѣ съ предположеніемъ о коничности стержней могло легко давать среднія значенія  $\frac{1}{r^4}$  въ нѣкоторый моментъ съ погрѣшностью отъ 5 до 20<sup>0</sup>%, смотря по тому, насколько велики были отклоненія отъ цилиндричности и насколько далека была разсматриваемый моментъ отъ ближайшаго момента непосредственнаго измѣренія периметра.

Эллиптичность же сѣченія, эксцентричность установки и непараллельность оси крученія и оси цилиндра я не могъ учесть, а между тѣмъ наличность всѣхъ этихъ обстоятельствъ должна была давать въ результатѣ вычисленій по формулѣ (26) меньшія значенія  $\eta$ , чѣмъ было бы, если бы цилиндръ былъ установленъ вполне правильно и если бы измѣренному периметру соответствовало строго круговое сѣченіе. Точно также наличность всякаго бугорка—, который можетъ произойти, напр., отъ прилипшей снѣжинки или отъ примерзшей капли,—и наличность всякаго углубленія—, которое вызывается, напр., неизбежнымъ прикосновеніемъ рукъ при окончательной обдѣлкѣ цилиндра и установкѣ его на мѣсто <sup>2)</sup>,—имѣютъ слѣдствіемъ то, что вычисленное по измѣренному периметру  $p$  значеніе радіуса  $r$  больше того средняго значенія радіуса, которое соответствовало бы дѣйствительности. Слѣд., и отъ этой причины значеніе коэффиціента  $\eta$ , который обратно пропорціоналенъ *четвертой степени*  $r$ , должно получаться меньше истиннаго.

Погрѣшность, вызываемая такимъ несоотвѣтствіемъ условій опыта формулѣ (26), тѣмъ болѣе непріятна, что она во всѣхъ серияхъ имѣетъ тотъ же знакъ, но можетъ быть весьма различной величины.

Если принять сѣченіе за эллипсъ и допустить вполне возможную по условіямъ изготовленія разность полуосей въ 2 мм., если принять вліяніе неровностей равнымъ вліянію эллиптичности, если допустить, что ось вращенія отстоитъ отъ оси цилиндра на 2 мм.

---

<sup>2)</sup> При изготовленіи цилиндровъ еще возможно работать въ перчаткахъ (я надѣвалъ обыкновенно шерстяныя, а поверхность ихъ — резиновыя), но при прокаткѣ по плитѣ или вращеніи въ жолобъ  $ABC$  (рис. 1) и при послѣдующихъ операціяхъ приходится работать голыми руками—и при томъ работать спѣшно вслѣдствіе примерзанія цилиндровъ ко всему, съ чѣмъ они соприкасаются, на морозѣ или вслѣдствіе обтаиванія ихъ— при температурахъ выше 0°.



у круга крученія и на 1 см. около неподвижной доски  $CD$ , то размѣръ этой погрѣшности былъ бы 7%. Вполнѣ допустимо однако, что при удачномъ изготовленіи и удачной установкѣ эта погрѣшность уменьшилась процентовъ до 3, поднимаясь, при неудачѣ, до 15.

Третій существенный недостатокъ сдѣланныхъ мною опредѣленій есть возможная нестационарность процесса. При постоянствѣ температуры и возможности продолжать опытъ сколь угодно долго этотъ недостатокъ не имѣлъ бы вовсе значенія; въ тѣхъ же условіяхъ, въ которыхъ я работалъ, онъ выступалъ отчетливо, причемъ главнымъ препятствіемъ для продолжительности опыта были часто наступавшія оттепели <sup>3)</sup>. Судить о томъ, установилось ли нѣтъ стационарное движеніе, можно было лишь по возвращеніи или невозвращеніи быстроты крученія къ прежнимъ величинамъ—при возвращеніи температуры воздуха къ прежнимъ значеніямъ. Но, такъ какъ неопредѣленность въ температурѣ льда могла достигать, какъ указано выше,  $0^{\circ}5\text{ C.}$ , что соотвѣтствуетъ 6—10% въ быстротѣ крученія и такъ какъ быстрота крученія—особенно при малыхъ ея значеніяхъ—опредѣлялась съ ошибкою около 5%, то мы врядъ-ли преувеличимъ, если для рѣчного льда примемъ возможную погрѣшность отъ нестационарности процесса — *при долговременныхъ опытахъ* — въ 9%. При кратковременныхъ опытахъ ошибка можетъ достигать нѣсколькихъ десятковъ процентовъ.

Устранить же эту погрѣшность продолжительностью опыта мѣшало мнѣ зимою 1905 г. не только стаиваніе изслѣдуемыхъ образцовъ, не только случаи ихъ разрушенія при приложеніи слишкомъ большой силы или при повышеніи температуры, но и то обстоятельство, что я приступилъ къ этимъ опытамъ, имѣя въ виду преимущественно изученіе самаго хода деформационныхъ процессовъ, наступающихъ у льда при приложеніи силы и по прекращеніи ея дѣйствія. Чтобы не быть въ зависимости отъ случайныхъ особенностей структуры одного образца, я считалъ желательнымъ изучить возможно большее число образцовъ (различавшихся между прочимъ

<sup>3)</sup> Опыты зимы 1905 г. начаты были слишкомъ поздно, такъ какъ самая мысль о нихъ пришла мнѣ въ Февралѣ. Зима 190<sup>5</sup>/<sub>6</sub> года была очень мягкой и обильною оттепелями,—въ особенности, въ Январѣ и Февралѣ; ко времени же, когда установилась—съ конца Февраля и въ Мартѣ—устойчивая морозная погода, я оказался настолько простуженнымъ отъ долговременной работы со льдомъ, что принужденъ былъ ограничиваться рѣдкими наблюденіями надъ уже поставленнымъ опытомъ (съ цилиндромъ, длина котораго перпендикулярна оси, — въ приборѣ, описанномъ въ главѣ III), и не могъ заняться изготовленіемъ новыхъ цилиндровъ и опытами надъ ними.

размѣрами) и притомъ въ различныхъ условіяхъ (главнымъ образомъ при различныхъ вѣшнихъ силахъ). Поэтому я зачастую вовсе не выжидалъ наступленія стаціонарности и произвелъ также рядъ наблюденій надъ раскручиваніемъ послѣ снятія груза, а такіа серія наблюденій являются непригодными для непосредственныхъ опредѣленій коэффиціента внутренняго тренія. Зимой же 1906 г. я произвелъ, кромѣ того, нѣсколько серій наблюденій надъ крученіемъ цилиндровъ, длина которыхъ была параллельна поверхности замерзанія, но ни въ одной изъ нихъ мнѣ не удалось достигнуть стаціонарности.

Наконецъ, недостаткомъ самаго метода является то, что вычисляемые по формулѣ (26) значенія  $\eta$  имѣютъ строго опредѣленный смыслъ только при пропорціональности силъ внутренняго тренія быстротѣ деформаціи. При зависимости же коэффиціента внутренняго тренія отъ этой быстроты истолкованіе результатовъ осложняется.

Еще болѣе усложняется въ этомъ случаѣ истолкованіе и опредѣленіе вліянія температуры, такъ какъ, если коэффиціентъ внутренняго тренія уменьшается при увеличеніи быстроты деформаціи, какъ это слѣдуетъ, напр., изъ формулы (12), то повышеніе температуры, вызывающее само по себѣ его уменьшеніе, вызываетъ увеличеніе быстроты деформаціи, а это увеличеніе въ свою очередь еще болѣе уменьшаетъ коэффиціентъ внутренняго тренія. Для отдѣленія непосредственнаго вліянія температуры отъ вліянія быстроты деформаціи слѣдовало бы поставить опыты при одной и той же постоянной температурѣ, но при различныхъ дѣйствующихъ силахъ, и опыты при различной температурѣ, поддерживаемой въ каждомъ опытѣ постоянною, но при одинаковой конечной скорости, величина которой регулировалась бы измѣненіемъ силы.

Такихъ опытовъ мною поставлено не было,—и потому этотъ вопросъ приходится рѣшать,—конечно, съ меньшею достовѣрностію—путемъ сопоставленія значеній  $\eta$ , полученныхъ при различныхъ условіяхъ, какъ это изложено въ § 5.

Укажемъ еще, что подъ дѣйствующею силою  $F$  нужно понимать не непосредственно вѣсъ  $Mg$  привѣшеннаго къ кругу крученія груза, а этотъ вѣсъ *минусъ* сила вѣшняго тренія  $F_e$ . Величину этой силы нельзя опредѣлить во время самаго хода опыта; немногочисленныя же опредѣленія по окончаніи опытовъ показали, что она можетъ быть выражена (въ динахъ) формулою

$$F_e = (20 + 0.06 P)g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Эта поправка скорѣе меньше истинной, чѣмъ больше, такъ какъ, при самыхъ опытахъ, между осью и подписчиками могла иногда попадать и примерзать вода, а это могло увеличивать вѣшнее треніе. Поэтому никакъ не будетъ преувеличеніемъ, если мы предположимъ неопредѣленность въ значеніи силы вѣшняго тренія равною самой силѣ, т. е. приблизительно 6 процентамъ вѣса  $Mg$ , а, слѣд., и погрѣшность отъ этого въ значеніи  $\eta$ —тоже равною 6%. Эта неопредѣленность силы вѣшняго тренія даетъ значенія  $\eta$ , скорѣе большія тѣхъ, которыя соответствовали бы правильной ея оцѣнкѣ, чѣмъ меньшія.

Соединяя всѣ перечисленныя погрѣшности, приходимъ къ заключенію, что даже при долговременномъ опытѣ каждое отдѣльное полученное значеніе  $\eta$  можетъ отличаться отъ истиннаго, которое соответствовало бы той же средней быстротѣ деформаціи и той же температурѣ, процентовъ на 13—25 его величины, причемъ весьма вѣроятно, что истинное значеніе процентовъ на 5—15 больше результата вычисленій, а не меньше. Повтореніе наблюденій въ аналогичныхъ условіяхъ не въ состояніи ослабить вліяніе большинства этихъ погрѣшностей, но можетъ дать указанія на то, является ли коэффициентъ внутренняго тренія такою постоянною, которая почти не мѣняется при переходѣ отъ одного куска къ другому или нѣтъ. Увеличеніе точности могло бы явиться только результатомъ существенныхъ улучшеній въ самой постановкѣ опыта—улучшеній, трудно достигаемыхъ при работѣ съ такимъ веществомъ, какъ ледъ. Отсюда видно, что описываемыя ниже измѣренія могутъ быть разсматриваемы, лишь какъ опредѣленія, преслѣдующія цѣль установленія порядка величины коэффициента внутренняго тренія льда.

§ 3. Результаты наблюденій. Въ таблицахъ (29)—(34) приведены результаты опытовъ надъ крученіемъ ледяныхъ стержней, параллельныхъ оптической оси. Для періодовъ, когда движеніе не установилось, дана лишь небольшая часть наблюденій, причемъ въ столбцѣ  $t$  указано число сдѣланныхъ промежуточныхъ отчетовъ шкалы.

Значенія  $\eta$  вычислены по формулѣ (26). Въ круглыхъ скобкахъ ( ) помѣщены тѣ, которыя по какимъ либо причинамъ являются сомнительными. Значенія же, напечатанныя въ столбцѣ « $\eta$ » жирнымъ шрифтомъ и заключенныя въ квадратныя скобки [ ], представляютъ собою значенія модуля сдвига  $N$ , выраженныя въ  $10^9 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2}$  и вычисленныя условно—по перемѣщеніямъ шкалы втеченіе пер-



вой минуты послѣ приложенія силы или снятія груза, какъ это разсмотрѣно ниже въ § 6.

Объясненіе обозначеній  $l$ ,  $p$ ,  $D$ ,  $t$ ,  $n$  и  $\theta$  — см. въ началѣ § 2, а объясненіе обозначеній  $n_0$ ,  $n$  выч. и  $\Delta$  — въ §§ 4 и 5. Для характеристики движенія служитъ столбецъ  $\psi'$ , дающій среднія угловыя скорости сдвига, вычисленные по формулѣ

$$\psi' = \frac{2}{3} \frac{r}{l} \varphi' = \frac{r}{3lD} \frac{dn}{dt} \dots \dots \dots (28)$$

Въ столбцѣ  $t$  жирнымъ шрифтомъ напечатано число мѣсяца, въ которое произведены наблюденія.

Обращаясь теперь къ обсужденію приведенныхъ результатовъ (см. стр. 261—270), мы видимъ, что наиболѣе удачными для нашихъ цѣлей слѣдуетъ признать серіи таблицъ (32) и (34). Въ нихъ, благодаря продолжительности дѣйствія одного и того же груза—56 ч. и 220 ч. соответственно,—мы видимъ отчетливые признаки стаціонарности процесса: возвращеніе быстроты закручиванія къ прежнимъ значеніямъ при восстановленіи прежней температуры или даже болѣе—полученіе этою быстротою нѣсколько большихъ значеній, соответствующихъ уменьшившимся размѣрамъ стержней. Въ серіи таблицы (34) до утра 8. 2. 06,—т. е. на протяженіи 48 ч.—еще по видимому, не вполне установилось стаціонарное движеніе; въ серіи же (29) отклоненія отъ стаціонарности не замѣтны уже черезъ 7—8 часовъ послѣ начала опыта. Въ послѣдней серіи любопытно ускоренное движеніе передъ концомъ опыта, закончившееся разрушеніемъ цилиндра.

Въ остальныхъ опытахъ довольно продолжителенъ періодъ дѣйствія груза (689 гр.) въ серіи таблицы (29), но здѣсь мы видимъ втеченіе первыхъ  $1\frac{1}{2}$  сутокъ — при температурахъ выше  $0^\circ$  — большія колебанія быстроты закручиванія, объясненіе которымъ слѣдуетъ, быть можетъ, искать въ недостаточно плотномъ скрѣпленіи оправки съ цилиндромъ—и въ возможности собственнаго ея движенія подъ вліяніемъ перевѣса зеркала. Нѣкоторая правильность водворилась лишь часовъ съ 6 вечера 14. 2. 05, когда оправка, вѣроятно, плотнѣе примерзла къ стержню.

Неудачны серіи (30) и (31): первая вслѣдствіе неудачной постановки опыта (съ переменнымъ закручивающимъ моментомъ), вторая—вслѣдствіе кратковременности, такъ какъ цилиндръ, закручивавшійся хотя съ большою быстротою, но все же замедлявшій свое движеніе, неожиданно разрушился. Любопытны результаты

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\chi \cdot \frac{10^{12} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$^{\circ}\text{C}$
-----	-----	---------	---	--	----------	----------------------	----------	--------------------

Т а б л и ц а (29).

Цилиндръ.  $l = 30$  см.,  $p = 10.5, 10.4, 10.5$  см. въ 11 ч. у. 13.2.05; = 9.8 9.6, 9.5 въ 9 ч. у. 14.2.05; = 9.4, 9.2, 9.6 въ 4 ч. д. 15.2.05; = 9.3, 9.0, 9.2 въ 11 ч. у. 15.2.05; = 8.2, 8.1, 8.3 въ 11 ч. у. 17.2.05.  $D = 102$ .

13. 2 ч. 48 м. д.		88.32 <sup>1)</sup>						
	0		419	[2.34]	—	—	—	+1.0
2 ч. 49 м. д.	37	86.00	15.1	—	—	—	—	+1.1
5 ч. 14 м. д.	0	73.78	4.40	1.41	1.41	2.09	+48	+1.2
5 ч. 45 м. д.	0	73.01	4.57	1.37	1.37	2.05	+50	+1.2
6 ч. 2 м. в.	1	72.57	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	+1.3
6 ч. 4 м. в.	1	72.39	3.60	1.75	1.75	2.34	+35	+1.3
6 ч. 28 м. в.	1	71.90	2.80	2.28	2.28	2.74	+20	+1.4
7 ч. 43 м. в.	1	70.70	4.86	1.35	1.35	1.98	+57	+1.5
8 ч. 7 м. в.	0	70.03	4.09	1.62	1.62	2.18	+34	+1.6
8 ч. 35 м. в.	0	69.37	4.94	1.35	1.35	1.96	+45	+1.1
8 ч. 49 м. в.	9	68.97 <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—	+1.6
14. 9 ч. 58 м. у.	0	94.09 <sup>4)</sup>	5.21	1.76	1.76	1.91	+ 8	+0.2
11 ч. 5 м. у.	0	91.85	3.13	2.95	2.95	2.54	—14	+0.4
12 ч. 7 м. д.	0	90.60	2.61	3.60	3.60	2.86	—21	+1.0
2 ч. 14 м. д.	2	88.45	2.86	3.39	3.39	2.71	—20	+1.0
3 ч. 55 м. д.	1	86.56	1.97	5.01	5.01	3.50	—30	+0.8
4 ч. 52 м. д.	1	85.82	1.92	5.19	5.19	3.55	—32	+0.5
5 ч. 48 м. д.	0	85.11	1.64	6.11	4.87	4.29	—30	+0.2
6 ч. 35 м. в.	0	84.60	1.54	6.51	3.28	4.78	—27	—1.0
7 ч. 17 м. в.	0	84.17	1.16	8.67	3.64	6.15	—28	—1.9
7 ч. 52 м. в.	0	83.90	1.22	8.29	3.34	6.02	—27	—2.2
9 ч. 6 м. в.		83.30						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 689 гр. Перемѣщеніе изображенія въ правомъ зеркальцѣ = 0.20 (были двѣ оправки); дальнѣйшія перемѣщенія ничтожны. <sup>2)</sup> Переставилъ шкалу. <sup>3)</sup> Въ 9 ч. 30 м. в. 13.2.05 лѣвая оправка оказалась отклеившеюся. <sup>4)</sup> Въ 9 ч. у. 14.2.05 снялъ совершенно правую оправку, подклеилъ лѣвую.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
14. 9 ч. 6 м. в.	0	83.30	0.92	10.98	3.39	7.87	—19	—4.0
11 ч. 30 м. в.	0	82.41	0.83	12.46	3.20	8.93	—28	—5.4
15. 7 ч. 23 м. у.	0	79.79	0.92	11.40	2.66	8.60	—25	—6.1
9 ч. 42 м. у.	0	78.93	0.80	13.09	3.28	9.23	—30	—5.6
10 ч. 28 м. у.	0	78.68	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—5.0
10 ч. 31 м. у.	3	78.91 <sup>5)</sup>	292	[5.93]	—	—	—	—5.0
10 ч. 32 м. у.	41	80.91	3.2	—	—	—	—	—4.0
1 ч. 59 м. д.	5	85.40 <sup>6)</sup>	807	[4.77]	—	—	—	—3.6
2 ч. 0 м. д.	44	79.85	17.1	—	—	—	—	—3.5
5 ч. 19 м. д.	1	56.42	— <sup>7)</sup>	—	—	—	—	—3.6
5 ч. 21 м. д.	1	92.43	8.09	2.96	0.96	2.93	—1	—3.6
7 ч. 3 м. в.	1	86.22	8.05	2.99	0.97	2.93	—2	—3.6
7 ч. 50 м. в.	0	83.60	7.22	3.33	1.09	3.01	—10	—3.6
8 ч. 17 м. в.	0	82.25	7.81	3.09	1.01	2.95	—5	—3.6
9 ч. 53 м. в.	0	77.05	7.49	3.24	1.05	2.98	—8	—3.6
10 ч. 28 м. в.	0	75.23	— <sup>7)</sup>	—	—	—	—	—3.6
10 ч. 33 м. в.	0	96.95	8.29	2.93	0.98	2.85	—3	—3.4
11 ч. 28 м. в.	0	93.78	8.64	2.82	1.01	2.69	—5	—2.9
16. 12 ч. 38 м. н.	0	69.57	9.80	2.52	1.06	2.35	—7	—1.9
8 ч. 3 м. у.	0	59.07	12.1	2.07	1.10	1.93	—7	—0.8
10 ч. 15 м. у.	2	47.85	— <sup>7)</sup>	—	—	—	—	—0.5
10 ч. 22 м. у.	0	56.15	15.4	1.64	0.97	1.73	+5	—0.5
10 ч. 37 м. у.	1	54.52	14.5	1.74	1.15	1.66	—5	—0.3
10 ч. 55 м. у.	0	52.68	14.2	1.78	1.27	1.57	—12	—0.2
11 ч. 17 м. у.	2	<sup>7)</sup> 48	1.5—	—	—	—	—	—0.1
11 ч. 13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. у.		51.19 <sup>5)</sup>						

<sup>5)</sup> Связь груз. <sup>6)</sup> Привѣсилъ 1487 гр. <sup>7)</sup> Переставлялъ зеркало.



$t$	$m$	$n$ см.	$\psi \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{18} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
16. 11 ч. 13 $\frac{1}{2}$ м. у.	5	51·19 <sup>5)</sup>	1143	[ 3·61 ]	—	—	—	+0·0
11 ч. 14 $\frac{1}{2}$ м. у.		59·25						
17. 11 ч. 3 м. у.	44	68·74	1·0	—	—	—	—	+1·0
11 ч. 24 м. у.	0	94·00 <sup>8)</sup>	— <sup>7)</sup>	—	—	—	—	+0·3

Отъ 5 ч. д. до 8 ч. в. 13.2.05

Отъ 10 ч. у. до 6 $\frac{1}{2}$  ч. в. 14.2.05

Отъ 6 $\frac{1}{2}$  ч. в. до 14.2.05 до 10 ч. у. 15.2.05

Отъ 7 ч. в. 15.2.05 до 11 ч. у. 16.2.05

$\eta_0 = 1·59 \pm 0·25, \Delta = + 41 \pm 12$

$\eta_0 = 3·82 \pm 1·03, \Delta = - 20 \pm 13$

$\eta_0 = 3·25 \pm 0·18, \Delta = - 26 \pm 3$

$\eta_0 = 1·05 \pm 0·06, \Delta = - 5 \pm 4$

<sup>8)</sup> Привѣсиль 3489 гр., сломалось.

Т а б л и ц а (30).

Цилиндръ съ тремя оправками (въ таблицѣ  $n$  — показаніе шкалы въ крайнемъ лѣвомъ зеркалѣ).  $l = 37, p = 10·5, 8·3, 11·0$  въ 2 ч. д. 22.2.05. Къ кругу крученія прикрѣплена длинная вертикальная дощечка съ гвоздемъ, на который привѣшенъ грузъ; вслѣдствіе этого  $d$  переменнъ и  $= 4·9$  въ началѣ опыта и  $= 3·0$  при последнемъ отчетѣ.

21. 8 ч. 6 м. в.		83·4 <sup>1)</sup>						
8 ч. 7 м. в.	0	80·6	365	[ 8·96 ]	—	—	—	—3·8
10 ч. 33 м. в.	32	73·38	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—4·0
22. 12 ч. 22 м. н.	0	71·04	2·80	—	—	—	—	—4·4
7 ч. 25 м. у.	0	65·33	1·82	8·43	2·28	5·51	—35	—5·0
10 ч. 26 м. у.	2	63·85	1·06	13·45	3·93	7·28	—46	—4·4
11 ч. 59 м. у.	2	76·62	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—4·4
1 ч. 4 м. д.	0	75·35	2·54	—	—	—	—	—4·6
1 ч. 6 м. д.	0	74·85 <sup>4)</sup>	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—4·3
1 ч. 7 м. д.	1	76·19	175	[ 13·32 ]	—	—	—	—4·3
2 ч. 24 $\frac{1}{2}$ м. д.	25	78·50 <sup>5)</sup>	3·3	—	—	—	—	—3·9
2 ч. 25 $\frac{1}{2}$ м. д.	1	69·00 <sup>5)</sup>	1240	[ 1·74 ]	—	—	—	—3·4

Отъ 12 ч. в. до 10 ч. у. 22.2.05

$\eta_0 = 3·10 \pm 0·82, \Delta = - 40 \pm 5$

<sup>1)</sup> Привѣсиль 3489 гр. <sup>2)</sup> Нѣсколько разъ подправлялъ зеркала. <sup>3)</sup> Переставлялъ зеркала. <sup>4)</sup> Снялъ грузъ. <sup>5)</sup> Черезъ минут разрушилось.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$6^\circ\text{C}$
-----	-----	---------	---	--	----------	----------------------	----------	-------------------

ТАБЛИЦА (31).

Цилиндръ съ одною оправкою.  $l=40$ ,  $p=8.5$ ,  $8.6$  въ 4 ч. д. 22.2.05. Кругъ крученія безъ дощечки, такъ что по прежнему  $d=R=12.57$ .

22. 7ч.40 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> м.в.		60.92 <sup>1</sup> )						
	2		641	[ 12.48 ]	—	—	—	—3.6
7ч.41 <sup>2</sup> / <sub>3</sub> м.в.		67.09						
	53		76	—	—	—	—	—3.6
8 ч. 20 м. в.		95.26						
	0		— <sup>2</sup> )	—	—	—	—	—3.6
8 ч. 22 м. в.		62.00						
	26		40.4	—	—	—	—	—3.6
8 ч. 50 м. в.		72.89						
	6		33.7	(1.42)	(0.46)	(2.49)	+75	—3.7
9 ч. 12 м. в.		80.03						
	5		29.0	(1.65)	(0.52)	(2.54)	+54	—3.8
9 ч. 34 м. в.		86.18						
	4		26.9	(1.78)	(0.56)	(2.59)	+46	—3.9
9 ч. 49 м. в.		90.07 <sup>3</sup> )						

Отъ 9 ч. до 10 ч. в. 22.2.05

$\eta_0 = 0.51 \pm 0.04$ ,  $\Delta = +58 \pm 13$

1) Привѣсилъ 2482 гр.. 2) Переставилъ зеркало. 3) Въ 10 ч. 5 м. в. цилиндръ оказался сломаннымъ.

ТАБЛИЦА (32).

Цилиндръ съ одною оправкою.  $l=36$ ,  $p=8.3$ ,  $9.2$ ,  $9.3$  въ 12 ч. д. 23.2.05;  $=8.2$ ,  $9.3$  въ 1 ч. д. 24.2.05;  $=8.0$ ,  $9.3$  въ 12 ч. д. 25.2.05.  $D=181.5$ .

23. 12 ч. 33 м. д.		49.90 <sup>1</sup> )						
	3		850	[ 5.40 ]	—	—	—	—5.0
12 ч. 34 м. д.		56.93						
	85		21.0	—	—	—	—	—4.9
4 ч. 35 м. д.		98.91						
	1		— <sup>2</sup> )	—	—	—	—	—5.9
5 ч. 3 м. д.		66.78						
	3		6.78	—	—	—	—	—6.7
7 ч. 0 м. в.		73.35						
	0		5.72	4.54	0.96	4.38	— 4	—6.9
8 ч. 0 м. в.		76.19						
	0		5.94	4.37	0.92	4.39	+ 0	—7.0
9 ч. 0 м. в.		79.14						
	0		5.21	4.98	1.01	4.64	— 7	—7.3
9 ч. 38 м. в.		80.78						
	0		4.74	5.48	1.07	4.87	—11	—7.6
10 ч. 34 м. в.		82.98						
	0		4.61	5.64	1.03	5.16	— 9	—8.1
10 ч. 56 м. в.		83.82						

1) Привѣсилъ 1487 гр.. 2) Переставлялъ зеркало и шкалу.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
23. 10 ч. 56 м. в.	5	83·82	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	— 8·1
11 ч. 15 м. в.	0	58·08	3·22	8·10	0·99	7·67	— 5	—11·4
24. 4 ч. 35 м. н.	0	66·61	3·09	8·45	0·96	8·19	— 3	—12·0
6 ч. 55 м. у.	0	70·20	2·89	9·07	0·73	11·12	+22	—14·9
8 ч. 52 м. у.	0	73·00	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—
8 ч. 52 м. у.	0	72·90	2·33	11·22	1·10	9·77	—13	—13·2
9 ч. 57 м. у.	0	74·16	2·87	9·14	1·12	7·86	—14	—11·4
10 ч. 55 м. у.	0	75·54	4·18	6·28	0·82	6·94	+11	—10·9
12 ч. 10 м. д.	0	78·14	6·24 <sup>4)</sup>	(4·20)	(0·58)	(6·20)	(+48)	—10·4
12 ч. 43 м. д.	1	79·85	9·29 <sup>4)</sup>	(2·83)	(0·46)	(5·15)	(+82)	— 9·1
1 ч. 25 м. д.	1	83·09	13·91 <sup>4)</sup>	(1·89)	(0·34)	(4·58)	(+142)	— 8·4
3 ч. 41 м. д.	0	98·81	5·92 <sup>4)</sup>	(4·46)	(0·65)	(5·99)	(+34)	—10·0
5 ч. 0 м. д.	0	102·70	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—10·0
5 ч. 7 м. д.	0	85·20	4·47	5·91	0·93	5·84	— 1	— 9·3
5 ч. 39 м. д.	0	86·39	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	— 9·1
5 ч. 40 м. д.	0	86·58	5·85	4·52	0·77	5·24	+16	— 8·7
6 ч. 25 м. в.	0	88·77	5·54	4·79	0·90	4·87	+ 2	— 7·9
6 ч. 58 м. в.	0	90·29	5·86	4·52	0·90	4·58	+ 1	— 7·4
7 ч. 47 м. в.	0	92·68	5·93	4·48	0·91	4·52	+ 1	— 7·3
8 ч. 19 м. в.	0	94·26	5·75	4·62	0·93	4·55	— 2	— 7·3
8 ч. 57 м. в.	1	96·08	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	— 7·3
9 ч. 18 м. в.	0	61·70	6·33	4·21	0·84	4·52	+ 7	— 7·4
10 ч. 7 м. в.	0	64·28	6·19	4·31	0·85	4·58	+ 6	— 7·5
10 ч. 33 м. в.	1	65·62	5·36	4·98	0·99	4·66	— 6	— 7·4
11 ч. 18 м. в.	0	67·63	5·40	4·96	0·99	4·66	— 6	— 7·4
25. 2 ч. 36 м. н.		76·55						

<sup>2)</sup> Сдвинуль шкалу. <sup>4)</sup> Съ 12 ч. до 4 ч. яркое солнце. <sup>5)</sup> Опустить калу.



$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
25. 2 ч. 36 м. н.	0	76:55	4:63	5:83	0:93	5:74	— 2	—9:2
7 ч. 43 м. у.	0	88:41	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—8:8
7 ч. 44 м. у.	0	88:58	5:42	5:00	0:99	4:70	— 6	—7:5
9 ч. 15 м. у.	0	92:70	6:14	4:42	1:07	3:90	—12	—5:9
9 ч. 53 м. у.	0	94:65	7:97	3:41	0:97	3:27	— 4	—4:6
11 ч. 33 м. у.	0	101:32	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—3:8
11 ч. 36 м. у.	0	77:66	9:71	2:81	0:98	2:67	— 5	—3:1
12 ч. 7 м. д.	1	79:58	12:15	2:25	1:03	2:11	— 6	—1:4
12 ч. 49 м. д.	1	83:85	13:18	2:07	0:97	2:05	— 1	—1:3
1 ч. 45 м. д.	0	90:03	15:11	1:81	0:85	2:00	+11	—1:3
2 ч. 5 м. д.	1	92:56	13:88	1:97	0:91	2:06	+ 5	—1:4
2 ч. 45 м. д.	1	97:21	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1:5
3 ч. 0 м. д.	1	51:80	12:83	2:14	0:95	2:15	+ 0	—1:6
3 ч. 28 м. д.	1	54:81	14:63	1:88	0:81	2:12	+13	—1:7
4 ч. 3 м. д.	1	59:10	14:38	1:91	0:81	2:28	+19	—1:8
4 ч. 25 м. д.	0	61:75	15:91	1:73	0:77	2:07	+20	—1:6
5 ч. 43 м. в.	0	68:15	17:55	1:57	0:74	1:95	+24	—1:3
6 ч. 5 м. в.	0	75:80	19:93	1:38	0:76	1:74	+26	—0:7
6 ч. 33 м. в.	0	80:48	25:01	1:10	0:79	1:44	+31	—0:2
7 ч. 38 м. в.	0	94:11	30:40	0:89	0:89	1:06	+19	+0:2
7 ч. 58 м. в.	1	99:21	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	+0:4
8 ч. 2 м. в.	0	77:21	55:0	(0:49)	(0:49)	(1:04)	(+110)	+0:5
8 ч. 10 м. в.		80:90 <sup>6)</sup>						

Отъ 7 ч. в. 23.2.05 до 4 ч. д. 25.2.05  
 Отъ 4 ч. д. до 8 ч. в. 25.2.05

$\eta_0 = 0:94 \pm 0:07$ ,  $\Delta = - 1 \pm 8$   
 $\eta_0 = 0:79 \pm 0:04$ ,  $\Delta = + 23 \pm 4$

<sup>6)</sup> Въ 8 ч. 15 м. в. цилиндръ оказался сломаннымъ.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см.сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
-----	-----	---------	---	---	----------	----------------------	----------	-------------------------

ТАБЛИЦА (33).

Призма квадратного сечения.  $l = 40(?)$ ,  $p = 16.2, 16.3$  въ 10 ч. у.  $4.3.05; = 15.1, 15.9, 16.0$  въ  $1\frac{1}{2}$  ч. д.  $4.3.05; = 13.5, 14.6, 14.8$  въ 5 ч. д.  $4.3.05; = 13.2, 14.1, 14.2$  въ 10 ч. у.  $5.3.05; = 10.6, 11.2, 11.7$  въ 9 ч. в.  $5.3.05; = 8.9, 10.4, 10.8$  въ  $11\frac{1}{2}$  ч. у.  $6.3.05$ .  $D = 183$ .

4. 10 ч. 56 м. у.		62.51 <sup>1)</sup>						
	1		698	[ 3.04 ]	—	—	—	—0.7
10 ч. 57 м. у.	32	67.11	51	—	—	—	—	—0.4
11 ч. 33 м. у.	10	79.26	18.5	(0.69)	(0.69)	(1.22)	(+75)	+0.3
12 ч. 9 м. д.	9	83.66	77	—	—	—	—	+1.1
12ч.39 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. д.	0	99.20	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	+1.3
12ч.40 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. д.	4	77.48	146	—	—	—	—	+1.3
12ч.43 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. д.	2	80.40 <sup>3)</sup>	597	[ 3.64 ]	—	—	—	+1.3
12ч.44 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. д.	13	76.47	32	—	—	—	—	+1.4
12 ч. 57 м. д.	0	73.80	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	+2.2
6 ч. 42 м. в.	2	51.95 <sup>5)</sup>	388	[ 3.47 ]	—	—	—	+0.3
6 ч. 43 м. в.	44	54.82	8.1	—	—	—	—	—0.9
9 ч. 25 м. в.	2	64.56 <sup>3)</sup>	316	[ 4.39 ]	—	—	—	—1.8
9 ч. 26 м. в.	29	62.21	4.8	—	—	—	—	—2.4
11 ч. 6 м. в.	4	58.65 <sup>5)</sup>	266	[ 4.72 ]	—	—	—	—3.0
11 ч. 7 м. в.	27	60.84	6.5	—	—	—	—	—3.1
5. 12 ч. 55 м. я.	0	66.08	(1.31)	(6.68)	(1.85)	(6.51)	(— 3)	—4.8
7 ч. 45 м. у.	0	70.11	1.27	7.25	2.09	6.41	—12	—4.5
8 ч. 39 м. у.	0	70.61	1.47	6.07	1.98	5.71	— 6	—3.6
9 ч. 32 м. у.	0	71.20	1.88	4.76	1.79	4.68	— 2	—2.6
10 ч. 0 м. у.	0	71.60	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1.7
10 ч. 3 м. у.		71.95 <sup>3)</sup>						

<sup>1)</sup> Привѣшено 3487 гр.. <sup>2)</sup> Переставилъ шкалу. <sup>3)</sup> Снялъ грузъ. <sup>4)</sup> Показанія начинаютъ дѣлаться неправильными; оправка, повидимому, отклоняется.  
<sup>5)</sup> Привѣсилъ 1600 гр.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
5. 10 ч. 3 м. у.	1	71·95 <sup>3)</sup>	312	[ 4·77 ]	—	—	—	—1·7
10 ч. 4 м. у.	29	69·58	1·84	—	—	—	—	—0·1
11 ч. 57 м. у.	—	68·01 <sup>6)</sup>	—	—	—	—	—	+2·1
9 ч. 15 м. в.	2	76·45 <sup>7)</sup>	747	[ 3·34 ]	—	—	—	+0·2
9 ч. 16 м. в.	59	80·95	17·3	—	—	—	—	—0·5
6. 12 ч. 10 м. н.	1	99·19	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1·2
12 ч. 21 м. н.	0	75·37	3·94	(4·34)	(1·70)	(3·24)	(—25)	—2·4
7 ч. 21 м. у.	0	85·77	3·20	6·03	2·41	3·48	—42	—2·2
8 ч. 45 м. у.	0	87·52	3·36	5·66	2·46	3·26	—41	—1·7
9 ч. 50 м. у.	1	89·04	— <sup>8)</sup>	—	—	—	—	—1·5
9 ч. 53 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> у.	2	89·37 <sup>3)</sup>	447	[ 7·66 ]	—	—	—	—1·5
9 ч. 54 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> у.	30	86·43	11	—	—	—	—	+0·0
11 ч. 11 м. у.		80·84 <sup>9)</sup>						

Отъ 7 ч. до 10 ч. у. 5.3.05

$\eta_0 = 1·93 \pm 0·11$ ,  $\Delta = -7 \pm 4$

Отъ 7 ч. до 10 ч. у. 6.3.05

$\eta_0 = 2·44 \pm 0·03$ ,  $\Delta = -42 \pm 1$

6) Закапало. 7) Привѣсилъ 882 гр. 8) Переставилъ трубку. 9) Показанія становятся неправильными. Снялъ, попробовалъ закрутить руками, — разрушилось

ТАБЛИЦА (34).

Цилиндръ (въ закрытомъ ящикѣ).  $l=23$ ,  $p=10·2$ ,  $10·2$  въ 2 ч. д. 5.2.06;  $=9·7$  въ 5 ч. д. 11.2.06;  $=9·3$ ,  $9·4$  въ 8 ч. у. 15.2.06.  $D=490$ .

6. 7 ч. 25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> у.	1	99·7 <sup>1)</sup>	287	[ 3·34 ]	—	—	—	—2·0
7 ч. 26 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> у.	56	94·9	5·28	—	—	—	—	—0·9
5 ч. 43 м. д.	0	40·28	1·90	3·06	1·63	4·15	+36	—0·8
9 ч. 48 м. в.	2	32·45	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1·2
9 ч. 55 м. в.	0	38·53	1·49	3·92	1·88	5·00	+27	—1·2
7. 6 ч. 35 м. у.		25·50						

1) Привѣсилъ 689 гр.. 2) Переставилъ шкалу.



$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
7. 6 ч. 35 м. у.	1	25·50	1·57	3·73	1·75	4·91	+32	— 1·3
9 ч. 50 м. у.	0	20·32	0·83	7·11	2·28	8·36	+18	— 3·7
4 ч. 40 м. д.	0	14·57	0·56	10·58	2·36	12·26	+16	— 6·5
9 ч. 35 м. в.	0	11·77	0·77	7·75	1·78	9·75	+26	— 6·3
8. 7 ч. 40 м. у.	1	3·87	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	— 3·2
8 ч. 15 м. у.	0	62·12	0·82	9·23	3·13	8·32	—10	— 3·3
11 ч. 30 м. у.	0	59·96	0·51	11·80	3·07	12·67	+ 7	— 5·3
5 ч. 35 м. д.	0	56·78	0·48	12·59	2·85	13·71	+ 9	— 6·4
9. 12 ч. 5 м. н.	0	53·57	0·55	11·08	2·81	12·03	+ 9	— 5·5
6 ч. 45 м. у.	0	49·80	0·60	10·14	2·93	10·93	+ 8	— 4·5
10 ч. 0 м. у.	0	47·78	0·90	6·88	2·51	7·64	+11	— 2·8
4 ч. 50 м. д.	0	41·47	1·18	5·26	2·17	6·10	+16	— 2·0
9 ч. 10 м. в.	0	36·20	0·65	8·53	2·86	10·19	+ 7	— 4·2
10. 7 ч. 30 м. у.	0	29·21	0·74	9·53	2·90	8·97	+ 5	— 3·3
4 ч. 50 м. д.	0	22·07	0·73	8·66	3·16	8·93	+ 3	— 2·8
9 ч. 20 м. в.	0	18·65	0·72	8·84	3·00	9·21	+ 4	— 3·3
11. 6 ч. 0 м. у.	0	12·40	—	—	—	—	—	— 6·1
11 ч. 0 м. у.	0	8·49 <sup>4)</sup>	0·47	13·65	2·47	14·76	+ 8	— 8·2
4 ч. 40 м. д.	5	5·69	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	— 8·5
5 ч. 10 м. д.	0	48·51	0·53	12·30	2·12	13·76	+12	— 8·6
11 ч. 20 м. в.	0	45·10	0·36	18·38	2·30	19·85	+ 8	—11·2
12. 7 ч. 40 м. у.	1	41·98	0·36	18·74	3·03	18·49	— 1	— 9·1
12 ч. 55 м. д.	0	40·03	0·54	12·34	2·72	12·64	+ 2	— 6·6
5 ч. 5 м. д.	0	37·66	0·58	11·64	3·31	11·25	— 3	— 4·6
10 ч. 15 м. в.	0	33·91	0·75	9·03	2·54	9·33	+ 3	— 4·7
13. 8 ч. 15 м. у.		25·98						

<sup>3)</sup> Переставилъ зеркало и шкалу. <sup>4)</sup> Повидимому, сдвинуто. <sup>5)</sup> Переставилъ зеркало.

$t$	$m$	$n$ см.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
13. 8 ч. 15 м. у.	2	25.98	— <sup>6)</sup>	—	—	—	—	—4.9
10 ч. 50 м. у.	0	23.64	0.93	7.37	2.10	8.00	+ 9	—4.6
5 ч. 15 м. д.	0	17.31	0.70	9.80	2.72	9.84	+ 0	—4.8
11 ч. 15 м. в.	0	12.80	0.71	9.77	2.53	9.64	— 1	—4.5
14. 10 ч. 35 м. у.	2	4.13	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—3.9
10 ч. 45 м. у.	0	51.00	0.96	7.32	2.71	7.26	— 1	—2.7
4 ч. 35 м. д.	0	44.98	1.50	4.71	2.51	4.86	+ 3	—0.8
15. 12 ч. 25 м. н.	0	32.36	2.83	2.52	2.52	2.72	+ 8	+0.
8 ч. 5 м. у.	1	8.96	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	+0.1
8 ч. 40 м. у.	0	64.22	(11.00)	(0.66)	(0.66)	(1.40)	(+112)	+0.6
11 ч. 10 м. у.		34.36 <sup>7)</sup>						

Отъ 6 ч. в. 6.2.06 до 8 ч. у. 7.2.06

Отъ 8 ч. у. 7.2.06 до 8 ч. у. 15.2.06

$\eta_0 = 1.95 \pm 0.25$ ,  $\Delta = + 26 \pm 7$

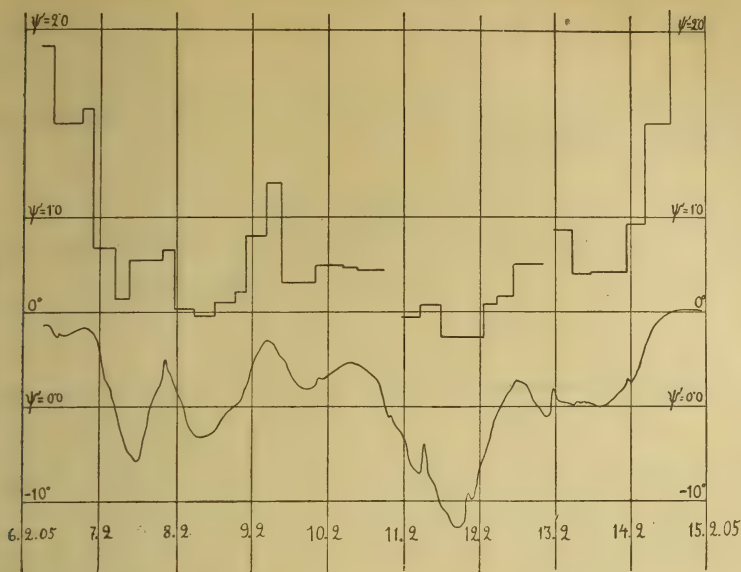
$\eta_0 = 2.71 \pm 0.27$ ,  $\Delta = + 5 \pm 6$

и серии (33), въ которой нѣсколько разъ накладывались и снимались различные грузы.

§ 4. Вліяніе температуры. Вопросъ о вліяніи температуры на силы внутренняго тренія можно разсматривать двояко: независимо отъ возможной зависимости коэффиціента внутренняго тренія отъ быстроты деформаціи и въ связи съ возможностью этой зависимости. При первой точкѣ зрѣнія, на которую мы пока станемъ, мы должны брать отдѣльно каждую серію наблюденій надъ закручиваніемъ ледяного стержня нѣкоторымъ постояннымъ грузомъ и разсматривать, какъ измѣняются съ измѣненіемъ температуры значенія  $\eta$ , вычисленныя по быстротѣ закручиванія, которая сильно измѣняется съ температурою. Эта измѣняемость отчетливо выступаетъ изъ обзора хода значеній  $\psi'$  и  $\theta$  въ таблицахъ (29)—(34) изъ взгляда на черт. 4,

<sup>6)</sup> Переставлялъ термографъ внутри ящика. <sup>7)</sup> Сильно таетъ; къ 4 ч. д. 15.2.06 оправка съѣхала; въ 7 ч. у. 16.2.06 цилиндръ стоялъ у круга крученія.

гдѣ нижняя кривая линия изображаетъ ходъ температуры воздуха для серіи (34), а верхняя—ходъ средней быстроты закручиванія  $\psi'$ <sup>1)</sup>.



Черт. 4.

Для опредѣленія вида зависимости коэффициента внутренняго тренія отъ температуры въ случаѣ движенія подѣ дѣйствіемъ постоянной силы сопоставимъ данныя серіи (32) и (34), соединивъ относящіяся къ близкимъ температурамъ вмѣстѣ. Результаты такой группировки даетъ таблица (35)—см. стр. 272—, гдѣ въ скобкахъ даны интерполированныя графически значенія  $\eta$ .

Такъ какъ значенія  $\eta$  для серіи (34) въ среднемъ въ 2·7 раза больше значеній  $\eta$  для серіи (32), то въ 5-мъ и 6-мъ столбцахъ таблицы (35) даны взвѣшенные среднія  $\theta$  и  $\eta$ , причемъ значенія  $\theta$  округлены до цѣлыхъ десятыхъ. Перечисленіе этихъ данныхъ показало<sup>2)</sup>, что формула

$$\eta_\theta = \eta_0 a^{-\theta}, \dots \dots \dots (36)$$

приложимая ко многимъ твердымъ тѣламъ, непригодна для льда, по-

<sup>1)</sup> На рис. 4 по ошибкѣ вмѣсто 1906 года указанъ 1905 годъ.

<sup>2)</sup> То же показала мнѣ и предварительная обработка, какъ этихъ, такъ и другихъ данныхъ, составляющая содержаніе моей замѣтки (68) о вліяніи температуры на внутреннее треніе твердыхъ тѣлъ.



тому что величина  $a$  оказывается растущею при приближеніи  $\theta$  къ 0. Послѣ ряда попытокъ я убѣдился, что данныя таблицы (35) довольно хорошо выражаются формулою вида

$$\eta\theta = \eta_0 \left(a - \frac{b}{\theta}\right)^{-\theta} \dots \dots \dots (37)$$

—формулою, которая при увеличеніи абсолютной величины  $\theta$  приближается къ виду (36);

ТАБЛИЦА (35).

Серія (32)		Серія (34)		$\frac{1.(34)+2.7.(32)}{3}$	$\eta_0$
$\theta$	$\eta$	$\theta$	$\eta$	$\theta$	
—	—	—	—	0.0	1.61
—0.45	1.24	—0.53	3.43	—0.5	1.34
—1.99	1.92	—1.25	3.82	—1.4	1.38
—2.60	(2.13)	—2.62	6.03	—2.6	1.48
—3.85	3.11	—3.40	8.43	—3.6	1.83
—4.60	(3.16)	—4.61	9.61	—4.6	1.72
—5.90	4.42	—6.10	11.02	—6.0	1.82
—7.51	4.77	—8.40	12.98	—8.0	1.48
—9.80	6.01	—10.15	18.56	—10.0	1.68
—12.53	9.60	—12.60	(20.0)	—12.6	1.65

при приближеніи же  $\theta$  къ 0  $\eta\theta$  стремится къ  $\eta_0$ , значенію коэффициента внутренняго тренія при 0°.

Дѣйствительно

$$\begin{aligned} \lim \left[ \lg \left( a - \frac{b}{\theta} \right)^{-\theta} \right]_{\theta=0} &= \lim \left[ \frac{\lg \left( a - \frac{b}{\theta} \right)}{-\frac{1}{\theta}} \right]_{\theta=0} = \\ &= \lim \left[ \frac{+\frac{b}{\theta^2}}{a - \frac{b}{\theta}} : +\frac{1}{\theta^2} \right]_{\theta=0} = \lim \left[ \frac{b\theta}{a\theta - b} \right]_{\theta=0} = 0, \dots (38) \end{aligned}$$

а, слѣд.,

$$\lim \left[ \left( a - \frac{b}{\eta} \right)^{-\eta} \right]_{\eta=0} = 1 \dots \dots \dots (39)$$

Для среднихъ, приведенныхъ въ таблицѣ (35), получилось по способу наименьшихъ квадратовъ

$$\eta_0 = 1.613, a = 1.1270, b = 0.8596 \dots \dots \dots (40)$$

Для облегченія сравненія результатовъ наблюденія съ формулою (37) при значеніяхъ (40) постоянныхъ  $a$  и  $b$ , я вычислилъ, какъ для столбца шестого таблицы (35), такъ и для всѣхъ значеній  $\eta$ , приведенныхъ въ (29)—(34), значенія

$$\eta_0 = \eta \cdot \left( 1.1270 - \frac{0.8596}{\eta} \right)^{\eta} \dots \dots \dots (41)$$

и помѣстилъ ихъ въ седьмомъ столбцѣ таблицы (35) и въ столбцѣ « $\eta_0$ » въ таблицахъ (29)—(34).

Согласіе между собою значеній  $\eta_0$  для каждой серіи, если принять во вниманіе возможный размѣръ ихъ погрѣшностей,—очень хорошее, какъ это видно изъ среднихъ значеній  $\eta_0$ , приведенныхъ, со средними отклоненіями отъ нихъ, въ концѣ каждой изъ таблицъ (29)—(34): среднее отклоненіе, если откинуть первыя двѣ стадіи серіи (29) и неудачную серію (30), равно 8—9%.

Замѣчу, что формула (41) даетъ нѣсколько пониженные значенія  $\eta_0$  и, слѣдовательно, повышенныя—противъ наблюденныхъ—значенія  $\eta$  при температурахъ, близкихъ къ 0°, но точность нашихъ опытовъ настолько мала, что дальнѣйшее усложненіе формулы можетъ привести только къ тому, что она ближе выразитъ погрѣшности наблюденій, но не самое явленіе.

§ 5. Зависимость коэффиціента внутренняго тренія льда отъ быстроты деформациі. Рѣшеніе этого вопроса осложняется тѣмъ обстоятельствомъ, что значенія  $\eta$  вычисляются на основаніи измѣненій  $\psi'$ ,—и всякая причина, вызвавшая уменьшеніе или увеличеніе измѣренной величины  $\psi'$ , влечетъ за собою увеличеніе или уменьшеніе вычисляемаго отсюда значенія  $\eta$ . Поэтому сопоставленіе соответственныхъ значеній  $\eta$  и  $\psi'$  или  $\eta_0$  и  $\psi'$  для одной и той же

\*) При температурахъ воздуха выше 0° я считалъ за температуру льда 0°,—за исключеніемъ періода отъ 5 ч. 48 м. д. до 6 ч. 35 м. в. 14.2.05 въ таблицѣ (29), гдѣ при средней температурѣ воздуха въ + 0°·2 средняя температура льда оказалась—на основаніи тѣхъ же соображеній—равною —0°·1.

*серіи* наблюденій лишено всякаго значенія. Сопоставленіе же средних значеній  $\eta_0$ ,  $\eta$  и  $\psi'$  при болѣе или менѣе близкихъ температурахъ для различныхъ *серій*—т. е. значеній, относящихся либо къ различнымъ стержнямъ, либо къ различнымъ грузамъ,—которое даетъ таблица (42), позволяетъ сдѣлать любопытные выводы, несмотря на большія погрѣшности этихъ значеній  $\eta$ , зависящія отъ особенностей въ неправильности формы каждаго отдѣльнаго цилиндра.

Т а б л и ц а (42).

$-\theta$	$\psi$	$\eta_0$	$\eta$	$-\theta$	$\psi'$	$\eta_0$	$\eta$	$-\theta$	$\psi'$	$\eta_0$	$\eta$	$-\theta$	$\psi'$	$\eta_0$	$\eta$
0.1	27.7	0.84	1.00	0.7	19.9	0.76	1.38	1.5	14.4	0.87	1.93	3.8	8.84	0.98	3.11
0.3	14.7	1.13	1.72	0.8	12.1	1.10	2.07	1.9	9.80	1.06	2.57	3.5	7.91	1.02	3.07
0.0	4.18	1.59	1.59	1.1	1.65	1.75	3.57	2.0	3.28	2.44	5.84	4.0	1.37	2.04	6.66
0.0	2.95	3.65	3.65	1.0	1.54	3.28	6.51	6	1.88	1.79	4.76	4.4	1.06	3.93	13.45
0.0	2.83	2.52	2.52	0.8	1.50	2.51	4.71	2.1	1.19	3.48	8.48	4.0	0.92	3.39	10.98
0.1	1.64	4.87	6.11					2.6	0.94	2.64	7.03	3.7	0.83	2.28	7.11
												4.1	0.71	2.81	9.35
5.9	6.14	1.07	4.42	7.3	5.65	0.95	4.70	11.4	3.36	0.97	7.99	14.0	2.61	0.92	10.14
5.0	1.82	2.28	8.43	8.6	5.02	0.93	5.34	11.2	0.36	2.30	18.38				
5.7	0.85	3.05	12.32	8.6	0.45	2.54	14.90								
6.4	0.66	2.07	9.16												
5.7	0.56	2.83	11.32												

Обзоръ этой таблицы показываетъ, что, хотя есть исключенія (даваемые, по большей части, неудачными *серіями*), но въ общемъ значенія  $\eta_0$  и, особенно,  $\eta$  для близкихъ температуръ отчетливо растутъ съ уменьшеніемъ  $\psi'$ . Эти значенія выражаются довольно хорошо формулами вида

$$\beta + \frac{\gamma}{\psi'} \dots \dots \dots (43)$$

Вычисленіе по способу наименьшихъ квадратовъ при вѣсахъ,



зависящихъ отъ числа наблюдений и отъ общаго достоинства серіи показало, что коэффициентъ  $\gamma$  для  $\eta_0$  несомнѣнно быстро убываетъ при пониженіи температуры, тогда какъ для  $\eta$  онъ близокъ къ постоянству.

Взвѣшенное среднее значеній  $\gamma$  для  $\eta$  оказалось равнымъ  $4.89 \pm 0.68$ , такъ что въ качествѣ перваго приближенія я принялъ, округливъ,

$$\eta = \beta + \frac{5}{\psi'} = \eta_{\infty} + \frac{5}{\psi'} \dots \dots \dots (44)$$

Внеся во всѣ опредѣленія  $\eta$  эту поправку и приведя ихъ такимъ образомъ къ безконечно большой быстротѣ деформации, я соединилъ близкія по температурѣ данныя вмѣстѣ и получилъ первыя двѣ строки таблицы (45).

Т а в л и ц а (45).

$\theta = -0.1; -0.9; -1.9; -3.9; -5.8; -7.3; -8.6; -11.4; -14.0$
$\eta_{\infty}$ набл. = 1.035; 1.303; 1.996; 2.516; 3.273; 3.813; 4.050; 5.868; 8.205
$\eta_{\infty}$ выч. = 1.146; 1.556; 1.861; 2.407; 3.145; 3.684; 4.311; 6.159; 8.453

Вслѣдствіе того, что поправка, выражаемая уравненіемъ (44), является опредѣленною съ малою степенью точности,—а она достигаетъ въ иныхъ случаяхъ 70—80% значенія  $\eta$ , — полученные экстраполированныя значенія  $\eta_{\infty}$  еще менѣе надежны, и ходъ ихъ съ температурою представляетъ еще больше неправильностей, чѣмъ ходъ значеній  $\eta$ .

Такъ какъ изъ за этого примѣненіе способа наименьшихъ квадратовъ для опредѣленія по даннымъ (45) коэффициентовъ  $a$  и  $b$  въ формулѣ типа (37), которая бы выражала зависимость значеній  $(\eta_{\infty})_{\text{набл.}}$  отъ  $\theta$  давало результаты, опредѣлявшіеся главнымъ образомъ назначенными вѣсами, то я ограничился простою подгонкою коэффициентовъ  $a$  и  $b$  и такимъ образомъ получилъ окончательно для всей совокупности приведенныхъ въ § 3 опытовъ надъ рѣчнымъ льдомъ слѣдующую формулу:

$$\eta = 0.95 \left( 1.13 - \frac{0.54}{\theta} \right)^{-\theta} + \frac{5}{\psi'}, \dots \dots \dots (46)$$

гдѣ  $\eta$  выражено въ  $\frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$ ,  $\theta$ : (отрицательная величина)—въ градусахъ Цельзія, а  $\psi'$  — въ  $\frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$ .

Значенія  $\eta_{\infty}$ , вычисленныя при этихъ значеніяхъ  $\eta_0$ ,  $a$  и  $b$ ,

приведены въ таблицѣ (45) въ строкѣ ( $\eta \infty$ ) выч.; значенія же  $\eta$ , вычисленныя по формулѣ (46), приведены въ таблицахъ (29)—(34) въ столбцѣ « $\eta$  выч.» — вмѣстѣ съ отклоненіями  $\Delta$  этихъ значеній отъ наблюденныхъ значеній  $\eta$ , выраженными въ процентахъ  $\eta$ . Въ концѣ каждой таблицы даны также среднія значенія этихъ  $\Delta$  вмѣстѣ со средними ихъ погрѣшностями, — и эти величины показываютъ, что средняя абсолютная величина отклоненія каждого изъ 111 вычисленныхъ значеній  $\eta$  отъ соответствующаго наблюденнаго равняется 16%; средняя же погрѣшность въ хорошихъ серіяхъ—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, а въ плохихъ—11<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Такимъ образомъ можно считать значеніе коэффиціента внутренняго тренія Невскаго льда для перемѣщеній, перпендикулярныхъ къ оптической оси и весьма быстрыхъ, извѣстнымъ съ точностью  $\frac{1}{6}$  его величины и равнымъ при 0° круглымъ числомъ  $1.10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$ .

Замѣчу, что, если зависимость средняго коэффиціента внутренняго тренія, вычисляемаго по обычной формулѣ (26), отъ средней угловой скорости сдвига  $\psi'$  (или, что то же, отъ угловой скорости сдвига слоя, отстоящаго отъ оси на  $\frac{2}{3}$  радіуса) выражается формулою вида  $\beta + \frac{\gamma}{\psi'}$ , то такого же типа будетъ зависимость и истиннаго коэффиціента внутренняго тренія отъ угловой скорости сдвига  $\alpha'$ . Дѣйствительно, предположимъ

$$\eta = \beta + \frac{\delta}{\alpha'}, \quad . . . . . (47)$$

Въ такомъ случаѣ моментъ силы, потребной для крученія цилиндра радіуса  $r$  и длины  $l$  съ угловою скоростью (у конца)  $\varphi'$ , будетъ

$$Fd = \int_0^r \left( \beta + \frac{\delta l}{\varphi' r} \right) \varphi' \cdot \frac{r}{l} \cdot 2\pi r d\rho \cdot r = \frac{\pi r^4}{2l} \varphi' \beta + \frac{2\pi r^3}{3} \delta, \quad . . (48)$$

$$\frac{2Fd}{\pi r^4 \varphi'} = \beta + \frac{4l}{3r \varphi'} \delta . . . . . (49)$$

Мы же—см. (26), (28) и (47)—нашли, что лѣвая часть послѣдняго уравненія можетъ быть выражена такъ:

$$\frac{2Fd}{\pi r^4 \varphi'} = \beta + \frac{\gamma}{\psi'} = \beta + \frac{3l}{2r \varphi'} \gamma . . . . . (50)$$

Изъ (49) и (50) слѣдуетъ, что предположенію (47) удовлетворяетъ формула типа (43), если сдѣлать

$$\delta = \frac{9}{8} \gamma . . . . . (51)$$

Такъ какъ въ формулѣ (46)  $\psi'$  выражено въ  $\frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$ , а  $\gamma$  равно  $5.10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см.сек.}}$ , то, если выразить  $\alpha'$  въ *C. G. S.* единицахъ, т. е. въ  $\frac{1}{\text{сек.}}$ , взаимно (46) получаемъ

$$\eta = 0.95 \left( 1.13 - \frac{0.54}{\theta} \right)^{-\theta} . 10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см.сек.}} + \frac{5.6.10^5 \frac{\text{гр.}}{\text{см.сек.}^2}}{\alpha' \cdot \frac{1}{\text{сек.}}} . . (52)$$

Формула (48) показываетъ, что введеніе поправки  $\frac{\gamma}{\psi'}$  или  $\frac{\delta}{\alpha'}$  въ каждое значеніе  $\eta$  для приведенія его къ безконечно большой быстротѣ деформациі равносильно вычитанію изъ дѣйствующаго закручивающаго момента величины  $\frac{3}{4} \pi r^3 \gamma$  или  $\frac{2}{3} \pi r^3 \delta$ .

§ 6. Опредѣленія модуля сдвига. Модуль сдвига легко опредѣлить изъ опыта, если тѣло вполне упруго; если же тѣло пластично, то для опредѣленія модуля сдвига надо измѣрять *начальную* деформацию тѣла по приложеніи силы. Для этого нужно или давать силѣ дѣйствовать очень небольшой промежутокъ времени (порядка времени звуковыхъ колебаній), или измѣрять деформацию спустя очень короткое время послѣ приложенія силы. И въ томъ, и въ другомъ случаѣ явленіе усложняется силами инерціи, зависящими отъ ускоренія груза, передаточныхъ механизмовъ и частей самого тѣла; поэтому, быть можетъ, болѣе цѣлесообразно примѣненіе приѣма вродѣ предложеннаго Сегелемъ <sup>1)</sup> для мягкихъ тѣлъ: измѣреніе деформаций, вызываемыхъ дѣйствіемъ силы втеченіе различныхъ промежутковъ времени и экстраполяція полученныхъ значеній для промежутка времени дѣйствія силы, равнаго нулю. Способъ же, который примѣнилъ Гессъ для опредѣленія модуля Юнга для льда (63, 408) и въ которомъ онъ считаетъ за упругую деформацию—деформацию, наступающую непосредственно послѣ приложенія силы и почти вполне исчезающую послѣ прекращенія ея дѣйствія, нельзя считать удовлетворительнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, съ

<sup>1)</sup> *М. С. Сегель.* Опытъ примѣненія полосъ интерференціи къ изслѣдованію упругости мягкихъ тѣлъ. Казань. Тип. Домбровскаго. 89 стр. 1899.



одной стороны для льда деформация быстро растетъ съ теченіемъ времени, и отдѣленіе упругой деформации, наступающей непосредственно послѣ приложенія силы, отъ послѣдующей неупругой зависитъ лишь отъ быстроты наблюденія; съ другой стороны, особые опыты, произведенные мною надъ ледниковымъ льдомъ подъ вліяніемъ споровъ съ Гессомъ, показали мнѣ, что деформации, производившіяся дѣйствіемъ постоянной силы втеченіе промежутокъ времени отъ 3 сек. до 15 мин. и относившіяся другъ къ другу, какъ 1 къ 40, всѣ вполне уничтожались по прекращеніи дѣйствія силы, хотя, конечно, въ различное время.

Мои опыты надъ крученіемъ ледяныхъ стержней, въ сущности, отнюдь не приспособлены для опредѣленія модуля сдвига, и, если я привожу мои измѣренія, то, главнымъ образомъ, по той причинѣ, что мнѣ не встрѣчались опредѣленія этой величины.

Чтобы не опредѣлять изъ опыта неопредѣленную величину «деформация тотчасъ послѣ приложенія силы» — тѣмъ болѣе, что самое отпусканіе и снятіе груза производилось во избѣжаніе толчковъ съ возможною осторожностью и довольно медленно, — я ограничивался наблюденіями черезъ небольшіе промежутки времени (10—15 сек.) послѣ того, какъ грузъ былъ отпущенъ, и вычислялъ модуль сдвига по тѣмъ деформациямъ, которыя вызывались одноминутнымъ дѣйствіемъ силы или получались чрезъ 1 минуту послѣ снятія груза.

Полученныя такимъ образомъ условныя значенія  $N \left( \text{въ } 10^9 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \right)$  помѣщены въ таблицахъ (29)—(34) въ столбцѣ и въ квадратныхъ скобкахъ и сведены для болѣе удобнаго обзора въ таблицу (53).

Разсмотрѣніе этихъ данныхъ не обнаруживаетъ бросающейся въ глаза зависимости ни отъ угловой скорости въ первую минуту (если привять во вниманіе, что при одномъ и томъ же грузѣ  $M$  значенія  $N$  близки къ обратной пропорціональности  $\psi'$ ), ни отъ величины груза, ни отъ того, получено ли значеніе  $N$  изъ деформации послѣ наложенія (+) груза или послѣ снятія (—), но отчетливо замѣтно вліяніе температуры. Последнее вліяніе довольно хорошо выражается линейною формулою, причемъ, смотря по тому, откинемъ ли мы вовсе наблюденія серій (30) и (31) или придадимъ имъ половинный вѣсъ, получается:

$$N_1 = 3.53 (1 - 0.129 \theta) , . . . . . (54)$$

$$N_2 = 3.36 (1 - 0.233 \theta) . . . . . (55)$$

Вычисленные по этимъ формуламъ значенія  $N$  приведены въ таблицѣ (53) въ столбцахъ  $N_1$  и  $N_2$ , а разности между  $N_1$  и  $N$  и между  $N_2$  и  $N$ , выраженные въ процентахъ  $N$  — въ столбцахъ  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . Среднее отклоненіе значеній  $N_1$  отъ  $N$  равно  $14\%$ , а значеній  $N_2$  —  $38\%$ , если взять всѣ 18 опредѣленій, и  $21\%$ , если взять 14, болѣе надежныхъ.

Т а б л и ц а (53).

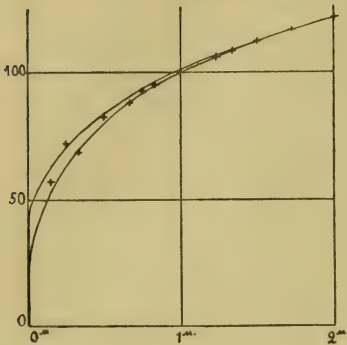
$M^2$	$\psi'$	$\theta$	$N$	$N_1$	$\Delta_1$	$N_2$	$\Delta_2$
+ 689	419	+1.0	2.34	3.53	+50	3.36	+ 44
— 689	292	—5.0	5.93	5.80	— 2	7.27	+ 23
+1487	807	—3.6	4.77	5.17	+ 8	6.18	+ 30
—1487	1143	+0.0	3.61	3.53	— 2	3.36	— 7
(+1258)	365	—3.8	8.96	—	—	6.33	— 29
(— 895)	175	—4.3	13.32	—	—	6.73	— 49
(+831)	1240	—3.4	1.74	—	—	6.02	+246
+2482	641	—3.6	12.84	—	—	6.18	— 50
+1487	850	—5.0	5.40	5.80	+ 7	7.27	+ 35
+3487	698	— 0.7	3.04	3.84	+26	3.91	+ 29
—3487	597	+1.3	3.64	3.53	— 2	3.36	— 8
+1600	388	+0.3	3.47	3.53	+ 2	3.36	— 3
—1600	316	—1.8	4.39	4.35	— 1	4.77	+ 9
+1600	266	—3.0	4.72	4.89	+ 4	5.71	+ 21
—1600	312	—1.7	4.77	4.30	—10	4.69	— 2
+ 882	747	+0.2	3.34	3.53	+ 6	3.36	+ 1
— 882	447	—1.5	7.66	4.21	—45	4.53	— 41
+ 689	287	—2.0	3.34	4.44	+33	4.92	+ 47

Формула (54) имѣетъ еще то преимущество, что всѣ  $\Delta_1$ , соотвѣтствующія накладыванію грузовъ—положительны, а—сниманію,—

<sup>2)</sup> Въ скобкахъ приведены значенія  $M$  для серіи (30), приведенныя къ той же величинѣ  $d$ , какъ въ остальныхъ серіяхъ.

отрицательны, какъ и можно ожидать, судя по тому, что обратный ходъ нѣсколько быстрее замедляется, чѣмъ ходъ при нагрузкѣ, и, слѣдовательно, въ тѣ же промежутки времени получаютъ меньшія деформации, т. е. большія, вычисленные по нимъ, значенія  $N$ .

Чтобы опредѣлить по значеніямъ  $N$  таблицы (53) или формулы (54) значеніе  $N_0$ , которое соотвѣтствовало бы начальному моменту дѣйствія силы или прекращенія ея дѣйствія, я вычислилъ изъ 15 рядовъ наблюденій ходъ нарастанія (или убыванія) деформации



Черт. 5.

за первыя двѣ минуты, при чемъ для однородности выражалъ всѣ деформации въ % деформации по истеченіи одной минуты. Среднія изъ этихъ результатовъ нанесены точками на черт. 5, изъ котораго видно, что сплошную линію, которая проходила бы возможно ближе къ этимъ точкамъ, можно начинать, по желанію, и отъ 25%, и отъ 45%. Такимъ образомъ начальную деформацию можно считать равною  $0.35 \pm 0.10$  отъ деформации

черезъ 1 минуту, а, слѣдовательно, на основаніи (54) принять

$$N_0 = 1.0 (1 - 0.136) \cdot 10^{10} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \dots \dots \dots (56)$$

съ возможною погрѣшностью въ 30—40% этой величины.

Если сопоставить эту величину со значеніемъ модуля Юнга  $E$  по даннымъ Гесса (63, р. 425)

$$E = (2.76 \pm 0.17) \cdot 10^{10} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \dots \dots \dots (57)$$

то получается довольно правдоподобное значеніе для коэффициента Пуассона, а именно

$$\sigma = 0.38 \pm 0.49, \dots \dots \dots (58)$$

что, конечно, нужно считать простою случайностью.

Формула (52), если разсматривать ее, какъ указаніе на то, что ледъ повинуется данному Шведовымъ закону релаксаціи (9), позволяетъ судить о вѣроятной величинѣ времени релаксаціи льда и той предѣльной деформации сдвига, по достиженіи которой ледъ перестаетъ быть упругимъ. Сопоставляя (52) съ формулою

$$\eta = N_0 T + \frac{N_0 \lambda}{\alpha}, \dots \dots \dots (12)$$



получаемъ

$$\left. \begin{aligned} 1.0(1-0.13\theta) \cdot 10^{10} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \cdot T &= 0.95 \left( 1.13 - \frac{0.54}{\theta} \right)^{-\theta} 10^{13} \cdot \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}} \\ 1.0(1-0.13\theta) \cdot 10^{10} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \cdot \lambda &= 5.6 \cdot 10^5 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \end{aligned} \right\} (59),$$

откуда для  $0^\circ$  и для  $-5^\circ$  соотвѣтственно

$$\left. \begin{aligned} T &= 950 \text{ сек.}; 1670 \text{ сек.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \\ \lambda &= 5.6 \cdot 10^{-5}; 3.4 \cdot 10^{-5} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{aligned} \right\} (60)$$

Замѣтимъ, что этимъ значеніямъ  $\lambda$  для поверхностныхъ слоевъ, закручиваемаго цилиндра при отношеніи его длины къ радіусу равномъ 30, и при разстояніи шкалы въ 180 см., соотвѣтствовали бы перемѣшенія шкалы, равныя въ первый моментъ, 0.6 и 0.4 см. т. е. 1.7 и 1.0 см. въ первую минуту. Между тѣмъ, въ нашихъ опытахъ при зачастую меньшемъ отношеніи продольныхъ и поперечныхъ размѣровъ закручиваемыхъ образцовъ, перемѣшеніе за первую минуту не было ни разу менѣе 2.2 см. Такимъ образомъ вычисленная этимъ косвеннымъ путемъ предѣльная упругая деформация лежитъ ниже наименьшихъ деформаций, вызывавшихся въ нашихъ опытахъ. Противоположное отношеніе явилось бы затрудненіемъ для примѣненія къ этимъ опытамъ формулы Шведова, находящей такимъ образомъ приложеніе не только къ полупроцентному водному раствору желатины, но и къ кристаллическому льду для перемѣщеній, перпендикулярныхъ къ его оси.

*Продолженіе слѣдуетъ.*



## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

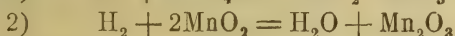
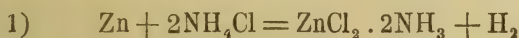
## Исслѣдованіе сухого элемента Геллезена.

Извлеченіе изъ изслѣдованія, премированнаго Михайловской Артиллерійской Академіей.

Б. И. Каневскаго.

На изслѣдованіе былъ взятъ элементъ № 7 типъ О. Устроенъ элементъ по схемѣ Декланше:  $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2|\text{C}$ . Только растворъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не въ жидкомъ видѣ, а въ густомъ—желеобразномъ, что, вѣроятно, достигнуто желатиномъ. Выполнено устройство элемента слѣдующимъ образомъ: въ цинковый призматическій сосудъ (онъ же и растворимый электродъ) вставляется съ зазоромъ въ 2—3 мм. призма-деполяризаторъ, состоящая изъ смѣси  $\text{MnO}_2$  и С и имѣющая внутри угольный стержень—положительный электродъ. Промежутки между сосудомъ и призмой заливается электролитомъ. Внѣшніе размѣры элемента  $40 \times 40 \times 95$  мм. Электролитъ былъ проанализированъ на Сі помощью  $\text{AgNO}_3$ ; брались три пробы изъ разныхъ мѣстъ, анализъ далъ 7,55%, — 5,50%, — 8,25% — Сі; перевода на  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , получимъ—11,20%—8,10%—12,15 среднее—10,5%. Составъ призмы деполяризатора С—27,3%, Мп—45,1%; перевода на  $\text{MnO}_2$ , получимъ 73,1%.

Вѣроятныя реакціи представляются въ такомъ видѣ <sup>1)</sup>:



Что касается 1-ой строки, то относительно ея нѣтъ никакихъ сомнѣній. Вѣроятность полученія соединенія  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  обуславливается отсутствіемъ выдѣленія  $\text{NH}_3$  (удовольствовалось лакмусовой бумажкой), а во вторыхъ это соединеніе извѣстно и разсматривается, какъ  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ , въ которомъ  $\text{H}_2$  замѣнено  $\text{Zn}$  <sup>2)</sup>. Относи-

<sup>1)</sup> Люпке. Основанія электрохиміи, р. 177. 1897.

<sup>2)</sup> Менделѣевъ. Основы химіи, р. 481. Изд. 7-ое.



тельно 2-й строки трудно сказать, соответствует ли эта реакція дѣйствительности—повѣрочныхъ опытовъ не производилось.

Сначала былъ изслѣдованъ температурный коэффициентъ; элементъ помѣщался въ термостатъ, и при разныхъ температурахъ въ пределахъ  $0^{\circ} - 75^{\circ}$  опредѣлялась электродвижущая сила. Методъ измѣренія электродвижущей силы былъ принятъ компенсаціонный Кларка. Нормальный элементъ Вестона ( $E = 1,0186$  V). Реохордъ платино-иридіевый длиной въ 1 мт. сопротивленіемъ въ  $9,1\Omega$ . Источникъ тока—одинъ аккумуляторъ; реостата въ цѣпи аккумулятора не было, такъ что 1 мм. реохорда соответствовалъ почти  $0,002$  V). Реохордъ былъ вывѣренъ черезъ каждые 10 см. помощью произвольной катушки, причемъ сравнивался каждый десятокъ съ первымъ ( $0 - 10$  см.), принятымъ за единицу. Гальванометръ Гартмана и Брауна переносный, со стрѣлкой — цѣна одного дѣленія  $5,5 \cdot 10^{-6}$  A; сопротивление гальванометра  $149,5\Omega$ , слѣдовательно 1 дѣленіе соответствуетъ (прибл.)  $0,0008$  V. Такимъ образомъ приборы давали возможность получать тысячные доли вольта. Температурный коэффициентъ опредѣлялся, какъ у свѣжихъ элементовъ, такъ и у бывшихъ въ работѣ. Результаты: 1) у свѣжихъ элементовъ  $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{45^{\circ}}^{45^{\circ}} = 0$ ; и  $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{45^{\circ}}^{75^{\circ}} = + 0,0001$  (въ вольтахъ на  $1^{\circ}$ ).

Привожу таблицу вольтовъ въ сокращенномъ видѣ

	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$70^{\circ}$
№ 1	1,483.	1,482.	1,483.	1,484.	1,487.
№ 2	1,490.	1,489.	1,490.	1,491.	1,494.
№ 3	1,486.	1,487.	1,487.	1,488.	1,491.

Всѣ три элемента дали весьма однообразный результатъ.

2) у бывшаго въ работѣ элемента (былъ изслѣдованъ одинъ элементъ) ср. зн.  $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_{14^{\circ}}^{70^{\circ}} = - 0,0005$  V

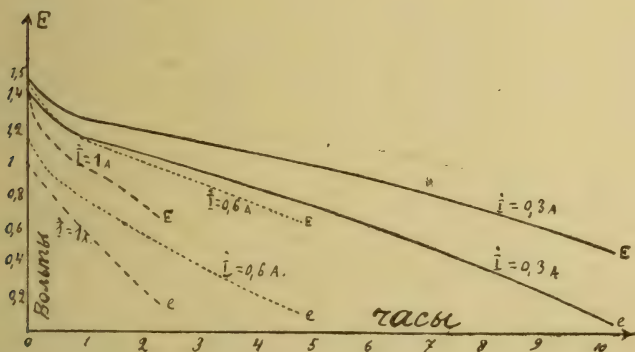
Вторая серія опытовъ была направлена на изслѣдованіе элементовъ въ работѣ; изслѣдованы были:

- 1) Зависимость емкости отъ силы разряднаго тока
- 2) » » отъ температуры элемента
- 3) » » отъ степени разряда
- 4) Регенерація и отдыхъ.

Методъ: составляется цѣпь изъ испытуемаго элемента, амперметра, вольтметра (присоединеннаго къ полюсамъ элемента), размыкателя въ главной цѣпи (цѣпи амперметра) и реостата. По-

мощью реостата получался во все время опыта токъ постоянно желаемой величины  $J$ . Токъ замыкался, и черезъ нѣкоторые опредѣленные промежутки времени записывалась разность потенциаловъ  $e$  у зажимовъ внѣшней цѣпи (показанія вольтметра при замкнутой цѣпи); затѣмъ токъ на мгновеніе размыкался; тогда вольтметръ показывалъ электродвижущую силу  $E$ ;  $\frac{E - e}{J} =$  внутреннему сопротивленію  $r$ . Приборы были вывѣрены помощью нормального сопротивленія и нормального элемента Вестона; дѣлались поправки на сопротивленіе вольтметра. Для удобства сравненія всѣ внутреннія сопротивленія приводились къ одному начальному  $0,350 \omega$ , причемъ считалось, что дальнѣйшее измѣненіе сопротивленія со временемъ шло такъ же, какъ и было отмѣчено на опытѣ.

1) Вліяніе силы тока изображаетъ черт. 1.



Черт. 1.

Исслѣдовалось три элемента при  $J = 0,3A$ ;  $= 0,6A$ ;  $= 1A$ . По кривымъ разряда видно, что сначала  $E$  падаетъ быстро, затѣмъ скорость паденія сильно уменьшается; для всѣхъ трехъ силъ тока эта переиѣна скоростей происходитъ примѣрно черезъ часъ.

Скорости второго періода выражаются такъ:

$$J = 0,3A; \frac{dE}{dT} = 0,086. \quad J = 0,6A; \frac{dE}{dT} = 0,146. \quad J = 1A;$$

$$\frac{dE}{dT} = 0,233.$$

Мы видимъ, что скорости возрастаютъ нѣсколько медленнѣе силъ токовъ.

Вліяніе силы тока на емкость сказалось такъ:

	Полная энергія $W$ .	Внѣшняя $w$ .	Коэф. полезн. дѣйств. $\gamma$
$J = 0,3A$	10080 дж.	6840 дж.	0,68
$J = 0,6A$	9900 »	5880 »	0,59
$J = 1A$	8720 »	3780 »	0,43

2) Вліяніе температуры элемента на емкость. Элементъ помѣщался въ термостатъ и изслѣдовался при разныхъ температурахъ при одной и той же силѣ тока  $J=0,6A$ . Температуры были взяты  $0^\circ$ ,  $17,5^\circ$ ,  $50^\circ$ . Оказалось, что съ увеличеніемъ температуры емкость элемента сильно возрастаетъ, что видно изъ слѣдующей таблицы:

	$W$	$w$	$\gamma$
$0^\circ$	6630 дж.	3850 дж.	0,58
$17,5^\circ$	9900 »	5880 »	0,59
$50^\circ$	15750 »	10580 »	0,67

Итакъ элементъ при  $50^\circ$  даетъ работы во внѣшней цѣпи въ 1,8 раза больше, чѣмъ при  $17,5^\circ$ , и въ 2,7 раза больше, чѣмъ при  $0^\circ$  (при одномъ и томъ же разрядномъ токъ).

3) Вліяніе степени разряда. Для выясненія этого вліянія одинъ элементъ разряжался до конца, т. е. до тѣхъ поръ, пока элементъ будетъ давать требуемую силу тока (это и понимается, когда говорится, что элементъ разряжается до конца), а другой элементъ разряжался до нѣкоторой опредѣленной разности потенциаловъ  $e$ , затѣмъ разрядъ прекращался, а послѣ отдыха (болѣе сутокъ) элементъ вновь разряжали, не переходя опять-таки той же величины  $e$ . Элементъ, разряженный до конца, далъ  $W = 10080$  дж.  $w = 6840$  дж. и  $\gamma = 0,68$ . Отдыхъ на немъ мало отразился. При окончаніи разряда было  $E = 0,450$  V;  $e = 0,021$  V;  $\rho = 1,472 \omega$ ; послѣ отдыха  $E = 1,180$  V,  $\rho = 1,5 \omega$ .

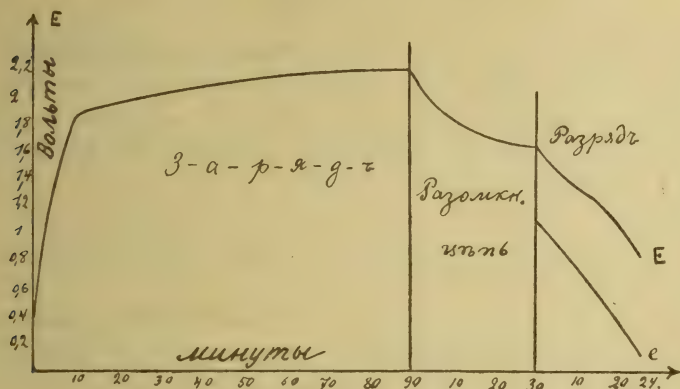
Элементъ же, разряженный до  $e = 1$  V, за два разряда далъ  $W = 8580$  дж.  $w = 7520$  дж.  $\gamma = 0,87$ , т. е. полезная (внѣшняя) работа  $w$  оказалась уже въ 1,1 раза больше, хотя полная  $W$  и была меньше, нежели у перваго элемента.



Элементъ послѣ отдыха имѣлъ  $E = 1,360 \text{ V}$ ;  $\rho = 0,625 \omega$ , т. е. оказался много энергичнѣе перваго.

4) Регенерація и отдыхъ. Для регенераціи составлялась цѣпь изъ 2-хъ аккумуляторовъ, соединенныхъ послѣдовательно, испытуемаго элемента, реостата, амперметра, вольтметра (присоединенаго къ полюсамъ элемента).

Изъ діаграммы (черт. 2) видно, что при зарядѣ  $E$  возрастаетъ очень быстро и даже превосходитъ первоначальную величину; у свѣжаго элемента  $E = 1,5 \text{ V}$  (приблизительно), а при зарядѣ раз-



Черт. 2.

ряженного элемента (передъ зарядкой  $E = 0,360 \text{ V}$ ) въ теченіи первыхъ 10 минутъ  $E$  подымается до  $1,8 \text{ V}$ , затѣмъ нарастаніе идетъ медленнѣй и заканчивается на  $2,15 \text{ V}$ . Интересно отмѣтить, что величина эта не сохраняется у разомкнутаго элемента. Какъ только элементъ выводится изъ цѣпи, сейчасъ же  $E$  падаетъ, хотя элементъ разомкнутъ. Паденіе  $E$  продолжается въ теченіи 20—25 м. и останавливается на величинѣ  $1,6 \text{ V}$ . При разрядѣ элементъ расходовался весьма быстро. Зарядка велась при  $J = 0,61 \text{ A}$  и затрачено было энергіи  $W_z = 10240 \text{ дж.}$  При разрядѣ ( $J = 0,6 \text{ A}$ ) было получено энергіи  $W_p = 1060 \text{ дж.}$ , т. е. коэффициентъ полезнаго дѣйствія  $\gamma = 0,103$ ; тогда какъ у свинцовыхъ аккумуляторовъ  $\gamma = 0,6 - 0,9$  (чаще ближе къ  $0,9$ ). Слѣдовательно регенерировать эти элементы не выгодно.

Весьма вѣроятно, что можно подобрать болѣе выгодныя условія заряда и разряда, но врядъ ли отъ этого  $\gamma$  значительно измѣнится.

Въ заключеніе скажу нѣсколько словъ объ отдыхѣ элементовъ играющемъ довольно большую роль; приведу слѣдующіе результаты:

	№ 1	№ 2	№ 3
Е при окончаніи разряда	1,014	0,560	0,640
» черезъ 1 сутки	1,310	1,060	1,120
» » 2 сутокъ	1,342	1,130	1,160
» » 3 »	1,360	—	—
» » 6 »	1,375	1,205	1,220
» » 7 »	1,380	1,220	1,220
» » 10 »	1,380	1,220	1,220

Изъ таблицы видно, что вліяніе отдыха соотвѣтствуетъ степени разряда (опять отбѣняется выгода не разряжать элементовъ до конца при пользованіи ими). Интересно, что элементы № 2 и № 3, разряженные почти до одинаковой величины Е, послѣ отдыха имѣютъ одинаковое Е.

Выводы:

- 1) Температурный коэффициентъ весьма малъ; до 40 — 45° его можно считать = 0.
- 2) Емкость сильно возрастаетъ съ уменьшеніемъ силы тока.
- 3) Емкость сильно возрастаетъ съ температурой элемента.
- 4) Не выгодно разряжать элементъ до конца.
- 5) Регенерація возможна, но не выгодна.
- 6) Отдыхъ вліяетъ значительно въ смыслѣ возстановленія элемента.

## Sur la pile sèche Hellesen.

Par. M. B. KANEVSKIJ.

D'après les expériences de l'auteur le coefficient thermique de la pile Hellesen est presque nul; sa capacité devient plus grande avec la diminution du courant de la décharge; l'élevation de la température produit le même effet; le rendement de la pile rechargée n'est que 0,103; le repos de la pile rehausse sa f. é. m.

## О внутреннем трении льда.

Б. П. Вейнберга.

### Г Л А В А III.

#### Непосредственные определения коэффициента внутреннего трения ледникового льда.

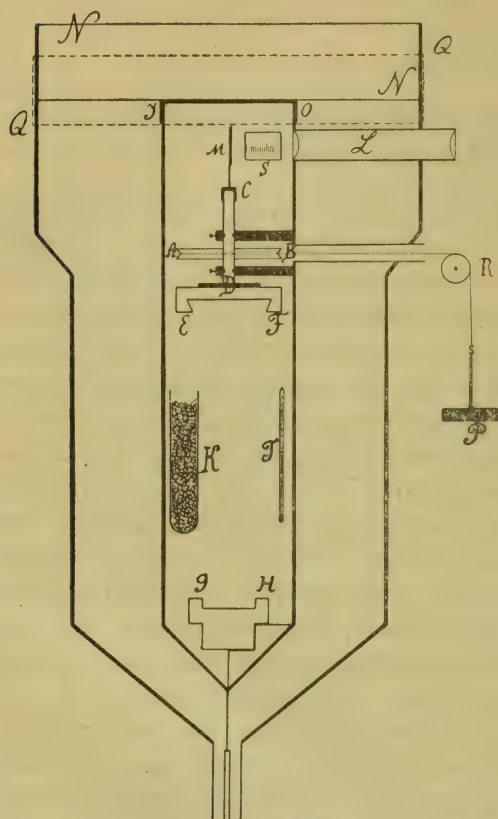
§ 1. Постановка опыта. Опредѣливъ зимою 1905 г. порядокъ величины силъ внутреннего трения въ рѣчномъ льдѣ, я намѣревался воспользоваться этою величиною для теоретическаго вычисленія скорости движенія льда въ ледникахъ. Однако ввиду вѣроятнаго различія свойствъ рѣчного и ледниковаго льда слѣдовало предварительно произвести такія же опредѣленія надъ ледниковымъ льдомъ. При этомъ для возможности сравненія теоріи съ опытомъ желательно было изслѣдовать ледъ такого ледника, движеніе котораго отличалось бы стаціонарностью и было бы по возможности подробно изучено. Такимъ условіямъ удовлетворялъ ледникъ Гинтерейсъ (Hintereisferner) въ Альпахъ Этцталя въ южномъ Тиролѣ, избранный въ качествѣ объекта многолѣтнихъ и разностороннихъ изслѣдованій нѣмецкими гляціалистами, Блюмке и Гессомъ. Они изъ году въ годъ проводятъ лѣтомъ нѣсколько недѣль на этомъ ледникѣ: посредствомъ тригонометрическихъ и фотограмметрическихъ съемокъ слѣдятъ за скоростью перемѣщенія поверхностныхъ слоевъ ледника, опредѣляютъ величину годового прироста или стаиванія льда въ различныхъ точкахъ, посредствомъ буреній нашли толщину всего слоя льда и опредѣлили такимъ образомъ хотя до нѣкоторой степени форму русла, неизвѣстную для всѣхъ остальныхъ ледниковъ, и т. п.

Такъ какъ зимніе опыты показали сильное вліяніе температуры на внутреннее треніе, и такъ какъ температура воздуха на высотѣ этого ледника лѣтомъ почти всегда выше 0 (средняя температура лѣтнихъ мѣсяцевъ около  $+4^{\circ} C.$ ), то явилась необходимость устроить особый приборъ, который позволялъ бы опредѣлять



коэффициентъ внутренняго тренія льда при болѣе или менѣе постоянной температурѣ и независимо отъ температуры вѣшняго воздуха.

Приборъ этотъ представляетъ цилиндръ съ двойными стѣнками, между которыми накладывался снѣгъ (или ледъ) съ солью; внутри же цилиндра помѣщался закручиваемый ледяной стержень. Черт. 6 изображаетъ въ  $\frac{1}{6}$  натуральной величины вертикальный разрѣзъ прибора сбоку, черт. 7—видъ сверху. При устройствѣ прибора



Черт. 6.

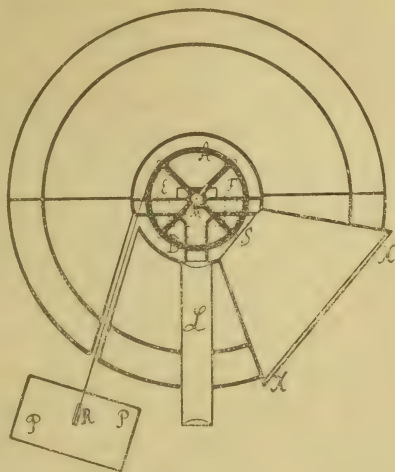
необходимо было по возможности защитить снѣгъ съ солью, а особенно ледяной стержень, отъ притока тепла; вмѣстѣ съ тѣмъ надо было сдѣлать внутренность прибора доступною для манипуляцій при закладываніи образца, а послѣ этого — для дѣйствія силы и опредѣленія угла крученія стержня. Съ этою цѣлю цилиндръ былъ устроенъ изъ двухъ половинокъ, одна изъ которыхъ была неподвижно укрѣплена въ деревянномъ ящикѣ, а другая была съемною и плотно скрѣплялась съ первою посредствомъ винтовъ и гаекъ. Между соприкасающимися вертикальными поверхно-

стями обѣихъ половинокъ зажималась суконная прокладка. Обѣ половинки были открытыми сверху, а внизу имѣли конусообразную форму и заканчивались отводными трубками.

Чтобы защитить пространство между стѣнками отъ притока вѣшняго воздуха, на обѣ половинки ставилась сверху цилиндрическая чашка *NN* (черт. 6), въ которую тоже накладывался снѣгъ

съ солью и которая скрѣплялась съ цилиндромъ посредствомъ резинового пояса  $Q Q$ , туго надѣвавшегося на нижнюю часть чашки и на верхнюю часть цилиндра. Нижнія же отводныя трубы доходили почти до дна особаго сосуда для стекавшей воды, отъ верхней части котораго шла также отводная трубка, такъ что и зѣсь не было сообщенія съ воздухомъ. Для изолированія внутренняго пространства прибора на верхушку внутреннихъ стѣнокъ надѣвалась резиновая шапочка  $JO$ .

Для предохраненія отъ передачи тепла съ боковъ обѣ половинки были обклеены или закрывались кусками войлока, заклеенными въ клеенку (чтобы не промокали отъ осѣдавшей росы). Для тѣхъ же цѣлей служилъ деревянный ящикъ, въ которомъ была закрѣплена одна изъ половинокъ прибора и который былъ привинченъ внутри другого деревяннаго ящика; просвѣтъ между ними былъ заложень стружками. Верхняя стѣнка каждого ящика была скрѣплена съ заднею на петляхъ,



Черт. 7.

а задняя и передняя—были прикрѣплены къ боковымъ тоже на петляхъ; онѣ отворялись на время закладыванія образца и измѣреній его размѣровъ, на время заполнения снѣгомъ съ солью и для отчетовъ шкалы (только передняя); а остальное время были пристегнуты крючками къ боковымъ стѣнкамъ. Наружный ящикъ являлся вмѣстѣ съ тѣмъ упаковочнымъ при перевозкѣ, для чего подвижныя стѣнки привинчивались винтами къ неподвижнымъ.

Во внутреннемъ пространствѣ къ неподвижной половинкѣ цилиндра были наверху прикрѣплены два подшипника, къ которымъ прижималась вертикальная ось  $CD$ ; снизу же былъ припаянъ жестяной полуящикъ. Въ этотъ полуящикъ вдвигалась деревянная квадратная чашка  $GH$ , служившая для закрѣпленія нижняго конца ледяного стержня. На ось  $CD$  сверху надѣвалась оправка съ вертикальнымъ зеркальцемъ  $M$ , посрединѣ оси былъ прикрѣпленъ кругъ крученія  $AB$  (черт. 6 и 7), а снизу—деревянная оправка  $EF$ , съ суживающимся книзу отверстиемъ и открытая съ одной стороны. Въ эту

оправку вставлялась пригнанная пластина льда съ круглымъ углубленіемъ, которое выплавлялось по цилиндру льда, предназначавшемуся для изслѣдованія. Другая пластина льда пригонялась къ ящику *GH* и въ ней тоже продѣлывалось круглое углубленіе. Затѣмъ концы цилиндра льда вставлялись въ оба эти углубленія; верхняя пластина льда и нижняя чашка *GH* вдвигались въ оправку *EF* и въ нижній жестяной полуящикъ, и цилиндръ заклеивался на мѣстѣ мокрымъ снѣгомъ или тертымъ льдомъ.

Для того, чтобы слѣдить за перемѣщеніями круга крученія служила шкала *S*, дѣленная на десятыя миллиметра, и труба *L*, окуляромъ которой разсматривалось отраженное въ зеркалѣ *M* изображеніе этой шкалы,—изображеніе, даваемое объективомъ этой трубы. Для освѣщенія шкалы въ стѣнки былъ вдѣланъ раструбъ, закрывавшійся стекломъ *XX* (черт. 7); самое же освѣщеніе производилось карманною электрическою лампочкою.

Внутреннее пространство сообщалось съ вѣшнимъ воздухомъ только посредствомъ узкой трубочки, сквозь которую шелъ шнурокъ отъ круга крученія къ блоку *R*, и далѣе къ крючку для подвѣски груза *P*. Для еще большей изоляціи самого ледяного цилиндра отъ вѣшняго воздуха на оправку *EF* накладывался тонкій суберитовый кружокъ нѣсколько меньшаго радіуса, чѣмъ внутреннія стѣнки сосуда. Внутри на стѣнкахъ висѣлъ термометръ *T* и пробирка *K* съ хлористымъ кальціемъ для осушенія воздуха: эта мѣра хоть немного ослабляла запотѣваніе шкалы, зеркальца и стеклоъ трубы, которое очень затрудняло наблюденія.

Такихъ приборовъ было изготовлено два <sup>1)</sup>, но ко времени моего отъѣзда изъ Одессы (во второй половинѣ іюня) былъ готовъ и испробованъ на опытахъ съ варомъ только одинъ; другой же былъ высланъ потомъ и вслѣдствіе таможенныхъ затрудненій былъ доставленъ на ледникъ <sup>2)</sup> только въ началѣ августа. Второй приборъ отличался отъ перваго бѣльшими размѣрами вѣшняго ци-

<sup>1)</sup> Средствами для изготовленія этихъ приборовъ, какъ и для всей поѣздки на ледникъ, я обязанъ Обществу для пособія нуждающимся литераторамъ и ученымъ, которое выдало мнѣ на это изъ капитала Дамича пособіе въ 500 р. и которому я приношу глубокую благодарность за предоставленіе мнѣ возможности осуществить это научное предпріятіе.

<sup>2)</sup> Последніе 8 км., на которые приходилось 600 м. подъема (вся высота надъ уровнемъ моря—около 2500 м.) приборы, вѣсившіе каждый около 4 пудовъ, нужно было нести на рукахъ.



цилиндра и деревянныхъ ящиковъ, — для помѣщенія большаго запаса снѣга и для большаго простора манипуляцій.

На мѣстѣ оба прибора были установлены вблизи гостиннички «Hochjochhospiz» подѣ небольшимъ навѣсомъ на фундаментахъ изъ трехъ сколоченныхъ досками и врытыхъ въ землю деревянныхъ столбовъ и не подвергались благодаря этому тряскѣ даже отъ частаго присутствія козъ, которыхъ привлекала капавшая изъ отводныхъ трубокъ соленая вода.

§ 2. Погрѣшности опыта. Погрѣшности этихъ опытовъ были, къ сожалѣнію, значительно больше, чѣмъ въ опытахъ надѣ рѣчнымъ льдомъ. Причины этого заключаются главнымъ образомъ въ экспедиціонной обстановкѣ работы (тогда какъ съ рѣчнымъ льдомъ — особенно зимою 1906 — я работалъ въ обстановкѣ, приближавшейся къ лабораторной) и въ структурныхъ особенностяхъ ледниковаго льда, отчасти же — въ моемъ предположеніи работать при температурѣ таянія льда, которую можно считать присущею льду во всѣхъ точкахъ ледника <sup>1)</sup>. Предположеніе это не осуществилось вслѣдствіе того, что при этой температурѣ стѣнки деревянныхъ оправокъ вѣѣдались въ пластинки льда, являвшіяся закрѣпами концовъ ледяного цилиндра, и это явленіе вполне покрывало собою явленіе закручиванія. Между тѣмъ я ввиду такого предположенія не озабочился приспособить приборъ для удобнаго и точнаго измѣренія температуры и приобрѣсть достаточное число соответствующихъ цѣли термометровъ, а въ первой серіи наблюденій — см. таблицу (63), — перейдя къ примѣненію снѣга съ солью послѣ трехдневныхъ безплодныхъ попытокъ работать съ чистымъ снѣгомъ, сначала вовсе не измѣрялъ температуры, желая лишь убѣдиться въ наличности самаго явленія.

Что касается до зернистаго строенія ледниковаго льда, то оно сказалось въ томъ, что на явленіе постепеннаго деформированія зеренъ налагалось, повидимому, явленіе перемѣщенія того или другого зерна, какъ одного цѣлаго, относительно сосѣднихъ зеренъ. Указаніемъ въ пользу наличности этого послѣдняго явленія служить то обстоятельство, что при дѣйствіи постоянной силы быстрота закручиванія, постепенно уменьшаясь, не всегда приближалась асимптотически къ нѣкоторому постоянному значенію, которое затѣмъ измѣнялось бы только съ измѣненіемъ температуры,

---

<sup>1)</sup> См., глава IV § 5.

а подвергалась иной разъ весьма неправильнымъ и большимъ измѣненіямъ. Такъ въ серіи (66) подѣ дѣйствіемъ груза въ 1813 гр. цилиндръ закручивался сначала со среднею угловою скоростью сдвига порядка  $10^{-7}$ — $10^{-8} \frac{1}{\text{сек.}}$ ; послѣ же того, какъ я уронилъ термометръ, вѣроятно, нанесшій ему толчокъ, цилиндръ пошелъ со скоростью порядка  $10^{-6}$  и шелъ съ такою скоростью втеченіе 6 часовъ, лишь очень медленно ее уменьшая; затѣмъ скорость эта довольно быстро уменьшилась, несмотря на повышеніе температуры, — раза въ 4, а потомъ еще раза въ 2, — и пришла къ прежнему порядку, — цилиндръ же оказался закрученнымъ, но цѣлымъ.

Мѣста скрѣпленія отдѣльныхъ зеренъ между собою слѣдуетъ признать болѣе слабыми, чѣмъ самыя зерна. На это наводитъ, между прочимъ, изученіе поверхностей разлома: почти *одинаково* часто попадались изломы по поверхностямъ раздѣла зеренъ и изломы самихъ зеренъ, а это, при незначительности объема прослоекъ между зернами сравнительно съ объемомъ самихъ зеренъ, можетъ объясняться только *меньшею* прочностью этихъ прослоекъ. Отсюда вытекаетъ и вѣроятная меньшая величина модулей упругости, результатомъ чего должно явиться давленіе однихъ зеренъ на другія при закручиваніи цилиндровъ.

Чѣмъ нормаль къ поверхности зерна ближе къ перпендикулярности радіусу и оси цилиндра, т. е. къ направленію движенія, тѣмъ больше будетъ это давленіе и тѣмъ больше возможность вліянія режущаго, которое должно увеличивать быстроту крученія и сглаживать неровности поверхности зеренъ въ направленіи движенія. Съ другой стороны, очевидно, что это вліяніе будетъ сказываться тѣмъ сильнѣе, чѣмъ меньше отдѣльныхъ зеренъ приходится на поперечное сѣченіе цилиндра, и чѣмъ ближе къ конической поверхности совокупность ихъ поверхностей раздѣла. Такъ какъ размѣры зеренъ изслѣдованнаго мною льда колебались въ предѣлахъ 2—20 мм., а діаметръ цилиндровъ былъ отъ 2 до 3 см., то зернистость этого льда могла легко давать быстротѣ деформаціи значенія, превышающія тѣ—, которыя получились бы при тѣхъ же силахъ внутри самого ледника, ибо тамъ шансы на возможность перемѣщенія отдѣльнаго зерна или группы зеренъ, окруженной со всѣхъ сторонъ другими зернами, значительно меньше. Въ ледникахъ вліяніе меньшей прочности прослоекъ между зернами можетъ сказываться лишь въ нѣкоторомъ сглаживаніи поверхностей раздѣла зеренъ въ на-

правленіи движенія и въ своего рода раздавливаніи меньшихъ зеренъ большими по мѣрѣ движенія, ибо, чѣмъ больше средній радіусъ зерна, тѣмъ больше для него вѣроятная поверхность соприкосновенія съ другимъ зерномъ и, слѣдовательно, тѣмъ меньше вѣроятность плавленія отъ повышенія давленія на поверхности соприкосновенія <sup>2)</sup>).

Что касается экспедиціонной обстановки этого изслѣдованія, то она вызвала необходимость въ примѣненіи не столь точнаго способа измѣренія угловъ крученія, какъ въ зимнихъ опытахъ, гдѣ 1 дѣленіе шкалы ( $=1$  мм.) соотвѣтствовало углу въ  $3.10^{-4}$  радіана въ 1905 и въ  $1.10^{-4}$  радіана — въ 1906; здѣсь же дѣленіе шкалы ( $=0.1$  мм.) соотвѣтствовало углу въ  $1.10^{-3}$  радіана, хотя за то врядъ ли возможна была погрѣшность, достигавшая 0.3 дѣленія. Могло также—особенно при температурахъ, близкихъ къ  $0^{\circ}$ ,—вліять на наблюдаемые углы крученія скрѣпленіе зеркала съ кругомъ крученія, а не съ самимъ цилиндромъ. Но изъ условій работы наиболѣе отражались на точности результатовъ высокая температура воздуха (часто  $+10^{\circ}$  —  $+15^{\circ} C$ ) и зернистое строеніе льда, мѣшавшія придавать правильную форму стержнямъ и правильно устанавливать ихъ на мѣстѣ. Какъ окончательное закругленіе цилиндровъ и подгонку ледяныхъ пластинъ, такъ и склеиваніе ихъ другъ съ другомъ и съ деревянными оправками, приходилось дѣлать очень спѣшно, а удача часто отдалялась хрупкостью образцовъ. Неправильная же центровка и неоднородность строенія вызвала при значительныхъ углахъ заворота закручиваніе по винтовой линіи не только образующихъ цилиндра, но и самой оси или отдѣльныхъ кусковъ ея, что, конечно, должно уменьшать достоинство выведенныхъ изъ опыта значеній  $\eta$ .

Однако, если, вслѣдствіе неправильностей формы, были велики погрѣшности отъ неточнаго измѣренія размѣровъ цилиндровъ, то, благодаря незначительности измѣненій этихъ размѣровъ съ теченіемъ времени (отъ отсутствія сообщенія съ внѣшнимъ воздухомъ), можно было считать эти размѣры постоянными втеченіе всего

---

<sup>2)</sup> Этимъ, пожалуй, можно было бы объяснить нѣкоторую оріентированность прослоекъ между зернами по отношенію къ направленію движенія и явленіе роста зеренъ ледниковаго льда по мѣрѣ ихъ перемѣщенія къ языку ледника, для физическаго объясненія котораго пока прибѣгаютъ лишь къ аналогіи съ поглощеніемъ малыхъ капель большими, производимымъ разностью упругостей пара на поверхностяхъ различной кривизны—см., напр., Hess, 78, p.161—165.



опыта <sup>3)</sup>, и погрѣшность отъ неопредѣленности поправки на это вліяніе времени отпадала; самое же вліяніе врядъ ли отражалось болѣе, чѣмъ на 5<sup>0</sup>/о значенія  $\eta$ .

Убѣдившись послѣ первыхъ опытовъ въ маломъ постоянствѣ быстроты крученія цилиндровъ ледниковаго льда, я рѣшилъ ограничиться опредѣленіемъ *порядка* величины его коэффиціента внутреннего тренія. Чтобы освободиться отъ вліянія индивидуальности строенія изученныхъ образцовъ, я постарался испытать возможно большее число стержней, взятыхъ <sup>4)</sup> изъ различныхъ мѣстъ, какъ ледника Гинтерейсъ, такъ и сосѣднихъ ледниковъ, и различно ориентированныхъ относительно слоевъ и направленія движенія, и испытать ихъ при возможно разнообразныхъ режимахъ. Для этого я сталъ держать каждый цилиндръ сравнительно недолгое время подъ вліяніемъ одного и того же закручивающаго момента, тѣмъ болѣе, что съ ледниковымъ льдомъ довольно постоянная скорость или, вѣрнѣе, неправильныя колебанія ея въ извѣстныхъ предѣлахъ устанавливались зачастую уже черезъ нѣсколько часовъ послѣ приложенія нѣкотораго закручивающаго момента. Для ускоренія наступленія такого режима я переходилъ къ новымъ нагрузкамъ не черезъ нагрузку 0, а путемъ увеличенія или уменьшенія прежняго груза <sup>5)</sup>.

Переходя теперь къ погрѣшностямъ отдѣльныхъ измѣреній, укажу, что погрѣшность въ опредѣленіи радіуса  $R$  круговъ крученія ( $= 4.03$  см.) не превышаетъ  $\frac{1}{2}$ °/о; погрѣшность же въ опредѣленіи разстоянія  $D$  зеркала отъ шкалы ( $= 4.43$  см. въ первомъ приборѣ и  $4.58$  см. во второмъ) вслѣдствіе того, что при установкѣ на концѣ оси оправки съ зеркальцемъ могли происходить нѣкоторыя смѣщенія зеркальца, могла быть въ 1—2°/о. Самую трубу во время наблюденій приходилось перемѣщать вдоль оси, потому что

---

<sup>3)</sup> Я сдѣлалъ исключеніе лишь для начала серіи (64), а въ остальныхъ случаяхъ бралъ среднее изъ измѣреній въ разное время, такъ какъ послѣдующія значенія периметра были то меньше, то больше предыдущихъ.

<sup>4)</sup> Для полученія куска льда во льду ледника дѣлалась (киркою и топоромъ) болѣе или менѣе глубокая выбоина, и у задней стѣнки ея около дна подрубался съ боковъ, снизу и сзади кусокъ размѣрами см. 50 въ длину и см. 30 въ ширину и высоту.

<sup>5)</sup> Любопытенъ ходъ явленія послѣ уменьшенія нагрузки: цилиндръ сначала раскручивается, при чемъ это раскручиваніе болѣе или менѣе быстро, — смотря по величинѣ снятаго груза сравнительно съ первоначальнымъ, — замедляется и смѣняется затѣмъ закручиваніемъ, асимптотически приближающимся къ новой постоянной скорости.

вслѣдствіе большихъ размѣровъ шкалы (5 см.) по отношенію къ разстоянію зеркала отъ нея изображеніе при закручиваніи стержней переставало быть въ фокусѣ.

Радиусъ цилиндровъ выводился, какъ и въ опытахъ главы II, изъ измѣреній полоскою бумаги периметра  $p$  въ разныхъ мѣстахъ (обыкновенно въ верхней, средней и нижнихъ частяхъ), но вслѣдствіе бугорчатости поверхности (къ причинамъ ея, бывшимъ на лицо при опытахъ съ рѣчнымъ льдомъ, здѣсь нужно присоединить зернистость льда, вызывавшую неравномѣрное обтаиваніе) погрѣшности этихъ значеній могли достигать 2—3%. Точно также менѣе точно, чѣмъ въ опытахъ главы II, опредѣлялась длина закручиваемой части: я принималъ за нее разстояніе между серединами тѣхъ мѣстъ, гдѣ наложенный мокрый снѣгъ, которому придавалась давленіемъ пальцевъ форма усѣченного конуса, составлялъ скрѣпленіе между концами цилиндровъ и ледяными пластинами, вставленными въ верхнюю и нижнюю деревянныя оправки. Считая вполнѣ возможною систематическую погрѣшность въ такомъ опредѣленіи положенія неподвижно скрѣпленнаго съ оправами слоя, равную  $\frac{1}{2}$  см., получаемъ погрѣшность въ опредѣленіи  $l$  въ 5—6%; такую же величину можно придать и случайной погрѣшности самаго измѣренія.

Самыя наблюденія состояли, какъ и прежде, въ отчетѣ показанія и шкалы въ моментъ  $t$  и показанія  $\theta$  термометра. Отчетъ шкалы здѣсь значительно затруднялся запотѣваніемъ ея, зеркала и стеколь трубы, которое особенно мѣшало опредѣленію числа цѣлыхъ миллиметровъ шкалы: отмѣченъ цифрами былъ лишь каждый пятый миллиметръ, на второмъ и третьемъ были лишь мѣтки  $/$  и  $\backslash$ ; въ полѣ же зрѣнія помѣщалось всего 5 мм. и притомъ цифры приходились внизу поля зрѣнія, гдѣ запотѣваніе стеколь отражалось наиболѣе сильно. Ни протираніе сухою или смоченною въ спиртъ ватой, ни покрываніе тонкимъ слоемъ масла <sup>6)</sup> не уничтожало этого осѣданія росы, которое нѣсколько ослаблялось лишь присутствіемъ хлористаго кальція въ пробиркѣ <sup>с</sup> $K$  (черт. 6).

Средствомъ борьбы являлось протираніе сухою тряпкою шкалы и зеркала, для чего приходилось снимать шапочку  $JO$  и впускать тѣмъ самымъ наружный влажный воздухъ; прикосновеніе же къ зеркалу могло кромѣ того измѣнять показаніе шкалы. Ввиду этого я предпочиталъ чаще ограничиваться протираніемъ стеколь трубы,

<sup>6)</sup> Точно также безуспѣшнымъ оказалось впослѣдствіи натираніе особымъ вазелиновымъ карандашомъ, примѣняемымъ врачами—зубными, горловыми и т. п.

запотѣваніе которыхъ наиболѣе мѣшало отчетамъ <sup>7)</sup>. Правда, вынимая и вставляя трубу (на это время я закрывалъ отверстіе для нея пробкою), можно было слегка измѣнить ея положеніе относительно стѣнокъ прибора, но ошибка отъ этого не превышала 0.2 — 0.3 дѣленія шкалы для перваго прибора и 0.4—0.5—для втораго.

Къ тому же, когда былъ принесенъ второй приборъ, все равно приходилось постоянно вынимать трубу, такъ какъ на оба прибора была одна труба, попеременно вставлявшаяся то въ тотъ, то въ другой приборъ. Подгонка трубки, въ которую она вставлялась, была произведена при комнатной температурѣ и оказалась для втораго прибора недостаточною при низкихъ температурахъ. Вслѣдствіе всѣхъ этихъ причинъ я при работѣ съ двумя приборами дѣйствовалъ большею частью довольно большими силами, чтобы получать болѣе значительныя перемѣщенія шкалы, а при примѣненіи небольшихъ силъ дѣлалъ отчеты сравнительно рѣдко и по возможности безъ перестановки трубы.

Во всѣ показанія шкалы я внесъ поправку, которая приводила бы ихъ къ дугѣ круга радіуса, равнаго разстоянію зеркала отъ шкалы, и которая, вслѣдствіе неточнаго знанія того мѣста шкалы, которое было ближайшимъ къ зеркалу (я принималъ за него 25-й миллиметръ, лежавшій по срединѣ шкалы), и самаго разстоянія шкалы, могла для крайнихъ дѣленій заключать въ себѣ погрѣшность въ 0.2 — 0.4 дѣленія.

Такимъ образомъ вслѣдствіе возможныхъ погрѣшностей въ отчетахъ шкалы (ошибки въ моментѣ отчета имѣютъ ничтожное вліяніе) величины  $\varphi'$  въ формулѣ (26) могутъ быть невѣрны на 3—20%, смотря по величинѣ перемѣщенія шкалы за промежутокъ времени между отчетами. Поэтому я вычислялъ значеніе  $\eta$  не для каждаго промежутка, а часто пропускалъ нѣсколько сдѣланныхъ отчетовъ и бралъ для вычисления  $\varphi'$  разность двухъ отчетовъ, раздѣленныхъ болѣе значительнымъ промежуткомъ времени.

Очень неудачно было поставлено въ этихъ опытахъ измѣреніе температуры, которое я при комбинированіи прибора считалъ

---

<sup>7)</sup> Большимъ препятствіемъ являлось также плохое освѣщеніе шкалы—тѣмъ болѣе, что сухіе элементы лампочки довольно быстро (независимо отъ пользованія ими) изнашивались, а получение новыхъ изъ Инисбрука затруднилось нерегулярностью почтовыхъ сношеній. Освѣщеніе же свѣчкою, не смотря на защиту отъ вѣтра, было еще утомительнѣе для глазъ въ случаяхъ неразборчивости дѣленій.



почти излишнимъ, предполагая работать при условіяхъ, наиболѣе близкихъ къ естественнымъ, а именно при постоянной температурѣ таянія. Когда же мнѣ пришлось работать при температурахъ ниже  $0^{\circ}$ , то термометръ оказалось необходимымъ вводить сверху и отчитывать его показанія не *in situ*, а вынимая его; для этого же нужно было раскрывать ящикъ, снимать чашку *NN* и шапочку *JO* и такимъ образомъ впускать свѣжій воздухъ внутрь, а это влекло новое запотѣваніе. Поэтому я принужденъ былъ избѣгать часто мѣрять температуру, чтѣ, при довольно быстромъ таяніи снѣга и необходимости разъ-два въ сутки добавлять новаго, отразилось на знаніи температуры опыта, довольно быстро, вообще, измѣнявшейся (отъ  $0^{\circ}1$  до  $0^{\circ}2$  въ часъ). Чтобы ослабить эту неопредѣленность, я сталъ примѣнять не снѣгъ съ солью, а снѣгъ, политый растворомъ соли, заготовленнымъ на все время опытовъ. Однако и это не особенно помогло ввиду различія въ степени слежалости и сухости снѣга, который я бралъ изъ остатковъ снѣжнаго моста надъ ледниковымъ ручьемъ, а, когда выпадалъ снѣгъ, то изъ собранныхъ кучъ его, постепенно все болѣе и болѣе пропитывавшихся водою. Кромѣ того я сначала помѣщалъ термометръ въ верхнюю часть прибора, упирая въ суберитовый кружокъ, гдѣ температура могла отличаться—хотя врядъ ли много—отъ температуры ледяного цилиндра и гдѣ онъ два раза помѣщалъ вращенію круга крученія. Когда же онъ, упавъ внизъ, разбился, а выписанные запасные еще не пришли, то нѣкоторое время (13 и 14 Августа) температура вовсе не измѣрялась. Послѣ этого я сталъ привѣшивать термометры въ нижней части цилиндра на шнуркѣ, за который ихъ можно было вытягивать наверхъ въ просвѣтъ между стѣнкою и кругомъ крученія. Вслѣдствіе этихъ причинъ ошибка въ знаніи температуры опыта могла достигать отъ  $0^{\circ}2$  до  $1^{\circ}$ , смотря по обстоятельствамъ, что соответствуетъ отъ 9 до 45% въ значеніи  $\eta$ .

Изъ погрѣшностей, перечисленныхъ въ § 2 главы II, укажемъ, что погрѣшность, вызываемая коничностью, здѣсь нѣсколько меньше—особенно послѣ того, какъ я сталъ для оплавленія примѣнять присланный вмѣстѣ со вторымъ приборомъ жолобъ,—и можетъ быть оценена въ 3—15%. Такимъ образомъ при работѣ съ двумя приборами болѣе точное измѣреніе температуры и болѣе цилиндричность стержней компенсируютъ отчасти уменьшеніе точности отчета отъ перестановокъ трубы.

Меньше также въ этихъ опытахъ погрѣшность отъ возможной нестационарности процесса, которая здѣсь достигалась, повидимому,

скорѣе—особенно у цилиндровъ съ осью, перпендикулярною слоямъ,—цилиндровъ, склонныхъ въ то же время къ аномально большимъ значеніямъ быстроты деформаціи. Значительною была погрѣшность отъ вѣшняго тренія, величину котораго я на основаніи опыта принялъ соотвѣтственно для I и II прибора равною

$$F_e = (25 + 0.09 P) g, \quad . . . . . (61)$$

$$F_e = (45 + 0.09 P) g . . . . . (62)$$

Погрѣшность въ  $F_e$  вслѣдствіе возможнаго примерзанія оси къ подшипникамъ и измѣненія условій соприкосновенія при пониженіи температуры слѣдуетъ круглымъ числомъ считать равною 10% всей величины силы. Вѣшнее треніе проявлялось въ этихъ опытахъ также тѣмъ, что крученіе шло иногда не плавно, а какъ бы скачками <sup>8)</sup>. Эту неплавность можно объяснить большею величиною силы вѣшняго тренія при покоѣ, чѣмъ при движеніи. При такомъ допущеніи могли происходить остановки движенія вслѣдствіе того, что уменьшеніе силы сопротивленія закручиваемаго цилиндра отъ релаксаціи компенсировалось возрастаніемъ силы вѣшняго тренія. Когда же эта послѣдняя сила становилась меньше разности вѣшней силы и силы сопротивленія цилиндра, возобновлялось движеніе, вызывавшее новое увеличеніе силы сопротивленія, и т. д.. Подтвержденіемъ возможности такого объясненія могутъ служить, между прочимъ, наблюденія Стивенса <sup>9)</sup>, показавшаго, что одна изъ двухъ соприкасающихся пластинокъ можетъ быть сдвинута относительно другой на замѣтную величину (до  $\frac{1}{4} \lambda$ ), пропорціональную дѣйствующей силѣ, а по прекращеніи дѣйствія силы возвращается обратно; по достиженіи же этимъ *перемѣщеніемъ* опредѣленной величины начиналось *движеніе* одной пластинки по другой съ постоянною скоростью.

Возможность вдавливанія деревянныхъ оправокъ въ ледяныя пластины, возможность перемѣшенія зеренъ цѣликомъ другъ относительно друга, возможность недостиженія стаціонарности процесса, эллиптичность цилиндровъ и эксцентричность ихъ установки дѣлають получающіяся изъ этихъ наблюденій значенія  $\eta$  меньшими истинныхъ, а возможная недооцѣнка силы вѣшняго тренія—большими.

Соединяя всѣ перечисленныя выше погрѣшности, приходимъ

<sup>8)</sup> То же отчетливо наблюдалось мною въ нѣкоторыхъ опытахъ надъ крученіемъ свинцовыхъ трубокъ и призмъ каменной соли.

<sup>9)</sup> Phys. Rev. 8, p. 49—53. 1899.

къ выводу, что каждое отдѣльное значеніе  $\eta$  можетъ отличаться отъ соотвѣтствующаго истиннаго процентовъ на 20—55 своей величины, причемъ вѣроятно, что истинное значеніе процентовъ на 10—20 больше полученнаго изъ опыта; въ случаяхъ же, когда рѣзко выступало явленіе скольженія зеренъ другъ по другу, это различіе могло быть еще значительнѣе.

Такой выводъ заставляетъ разсматривать произведенныя мною наблюденія надъ крученіемъ цилиндровъ ледниковаго льда лишь, какъ первый шагъ на пути опытнаго изслѣдованія силъ внутренняго тренія въ этомъ лѣдѣ, какъ попытку опредѣлить въ грубыхъ чертахъ порядокъ величины его коэффициента внутренняго тренія,—ибо ни устройство приборовъ, ни самый методъ не оказались вполне соотвѣтствующими цѣли: при зернистости ледниковаго льда методъ крученія былъ бы вполне пригоденъ лишь для цилиндровъ, значительно бѣльшаго діаметра, чѣмъ тѣ, которые можно закладывать въ эти приборы въ ихъ настоящемъ видѣ.

§ 3. Результаты наблюденій. Таблицы (63)—(71) составлены аналогично таблицамъ (29)—(34) главы II—съ тою разницею, что показанія  $\eta$  шкалы приведены къ дугѣ круга и даны въ миллиметрахъ. Чтобы эти таблицы давали отчетливое представленіе о тѣхъ періодахъ, когда движеніе было болѣе или менѣе стаціонарно,—я опустилъ въ нихъ наблюденія лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда значенія быстроты деформаціи, вычисленныя по этимъ промежуточнымъ отчетамъ, мало отличались между собою, или же въ тѣхъ случаяхъ, когда моментъ промежуточнаго отчета былъ близокъ къ моментамъ одного изъ отчетовъ, приведенныхъ въ таблицѣ. Для серій наблюденій, производившихся одновременно въ двухъ приборахъ, я еще болѣе ограничилъ число приводимыхъ наблюденій ввиду возможнаго вліянія перестановокъ трубы, которыя должны были сказываться на небольшихъ разностяхъ отчетовъ. Въ столбцѣ  $\eta$  приведены въ круглыхъ скобкахъ значенія  $\eta$ , вычисленныя для періодовъ, когда движеніе я считалъ еще не вполне установившимся или «аномально-быстрымъ» или же считалъ значеніе  $\psi'$  не достаточно точно опредѣленнымъ, а въ квадратныхъ скобкахъ, жирнымъ шрифтомъ—значенія модуля сдвига  $N$ , вычисленныя по деформаціямъ за 1 минуту по привѣскѣ или по снятіи груза. Въ столбцѣ  $\theta^\circ$  въ скобкахъ помѣщены значенія температуры, опредѣленныя по вѣроятному ходу температуры въ зависимости отъ моментовъ накладыванія снѣга и т. п., а безъ скобокъ—наблюденныя непосредственно. Значеніе обозначеній  $\eta_0$ ,  $\eta_{\text{выч.}}$  и  $\Delta$  объяснено ниже въ § 4.



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{12} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
-----	-----	---------	--	--	----------	----------------------	----------	-------------------------

ТАБЛИЦА (63).

Кусокъ льда изъ подъ небольшой боковой морены Гинтерейсфернера съ глубины около 80 см., длиною параллельно направленію движенія и горизонтально. Вставленъ въ 9 ч. в. 11.7.05, но до 8 ч. у. 15.7.05 опыты неудачны вслѣдствіе пользованія снѣгомъ безъ соли.  $l=20.5$  см.,  $p=6.5$ , 5.5, 6.5 въ 8 ч. у. 15.7.05;  $=6.4$ , 5.5, 6.4 въ 7 ч. у. 16.7.05;  $=6.5$ , 5.6, 6.4 въ 9 ч. у. 18.7.05;  $=6.1$ , 5.4, 6.1, въ 11 ч. у. 19.7.05.

15. 2 ч. 25 м. д.	1	37.34 <sup>1)</sup>	54	[ 9.62 ]	—	—	—	(-5.0)
2 ч. 26 м. д.	34	37.25	4.4	—	—	—	—	(-4.5)
9 ч. 12 м. в.	0	34.25	1.90	(1.64)	(0.38)	(2.25)	(+38)	(-4.0)
16. 7 ч. 5 м. у.	1	32.37	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—
8 ч. 30 м. у.	12	32.19	0.96	3.09	0.47	3.27	+ 6	(-5.0)
8 ч. 45 м. в.	0	31.01	0.45	4.68	0.85	3.89	- 8	(-4.5)
17. 6 ч. 50 м. у.	0	30.55	1.05	6.51	1.43	3.21	-51	(-4.0)
8 ч. 10 м. у.	0	30.41	0.32					
2 ч. 0 м. д.	0	30.22	0.70					
4 ч. 0 м. д.	0	30.08	0.36					
7 ч. 5 м. в.	0	29.95	0.51					
9 ч. 15 м. в.	0	29.84	0.42	7.42	1.76	3.64	-51	(-3.8)
18. 7 ч. 15 м. у.	0	29.42	0.80	2.99	0.77	2.83	- 5	(-3.6)
9 ч. 15 м. у.	0	29.26 <sup>3)</sup>	1.72					
10 ч. 35 м. у.	0	29.03	0.83					
11 ч. 40 м. у.	0	28.94	0.75					
12 ч. 45 м. д.	1	28.83	0.91					
1 ч. 57 м. д.	2	28.72 <sup>4)</sup>	42	[ 12.37 ]	—	—	—	(-2.7)
1 ч. 58 м. д.	18	28.79	0.59	—	—	—	—	-2.7
8 ч. 10 м. в.	0	29.16	0.18	—	—	—	—	(-2.2)
19. 7 ч. 0 м. у.		29.35						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 207 гр. <sup>2)</sup> Перечистилъ все. <sup>3)</sup> Наложилъ снѣгу. <sup>4)</sup> Снялъ 207 гр.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
19. 7 ч. 0 м. у.	1	29.35	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(—1.6)
9 ч. 54 м. у.		32.16 <sup>6)</sup>						
9 ч. 55 м. у.	1	31.06	658	[ 3.97 ]	—	—	—	(—1.5)
10 ч. 30 м. у.	50	22.98	138	—	—	—	—	(—1.4)
11 ч. 0 м. у.	21	17.40 <sup>7)</sup>	111	(0.14)	(0.09)	(0.81)	(+480)	(—1.2)

Отъ 8 ч. у. 16.7.05 до 12 д. 18.7.05

$\eta_0 = 1.06 \pm 0.43$ ;  $\Delta = -22 \pm 24$

<sup>5)</sup> Поставилъ новое зеркальце. <sup>6)</sup> Повѣсилъ 939 гр.. <sup>7)</sup> Въ 11 ч. 3 м. нашелъ цилиндръ сломаннымъ; ясная закрученность,  $\theta = -0.4$ .

### Т а б л и ц а (64).

Цилиндръ изъ совершенно прозрачной прослойки между двумя слоями, бѣлыми отъ пузырьковъ воздуха, — изъ подъ морены около языка Гинтерейсфернера, у края, гдѣ оторвался большой кусокъ, съ глубины около  $1\frac{1}{2}$  м.  $l = 20.0$ ,  $p = 6.4, 6.2, 6.3$  въ 6 ч. в. 22.7.05;  $= 5.7, 6.1, 6.3$  въ 7 ч. у. 23.7.05;  $= 5.8, 6.1, 6.3$  въ 9 ч. у. 24.7.05;  $= 5.8, 6.2, 6.4$  въ 8 ч. у. 26.7.05.

22. 6 ч. 48 м. в.	2	38.96 <sup>1)</sup>	107	[ 18.07 ]	—	—	—	(—3.0)
6 ч. 49 м. в.		38.79						
7 ч. 40 м. в.	16	37.46	16.3	—	—	—	—	(—3.0)
9 ч. 15 м. в.	10	35.65	11.9	(0.99)	(0.38)	(1.26)	(+27)	(—2.5)
23. 6 ч. 25 м. у.	0	21.06	16.3	0.75	0.43	0.93	+24	(—1.5)
	1	19.12	19.6 <sup>2)</sup>	0.66	0.55	0.67	+ 1	(—0.5)
7 ч. 25 м. у.	1	17.19	39.0 <sup>3)</sup>	(0.33)	(0.24)	(0.72)	(+118)	(—0.8)
7 ч. 55 м. у.	3	17.17	0.35	(37.1)	(5.34)	(5.86)	(—84)	(—5.2)
8 ч. 30 м. у.	0	37.75	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—5.2
8 ч. 45 м. у.	2	37.63 <sup>5)</sup>	0.69	} (4.91)	(0.80)	(2.68)	(—45)	—4.8
10 ч. 30 м. у.	1	37.21	12.74					
10 ч. 50 м. у.								

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 781 гр.. <sup>2)</sup> Измѣрялъ; наверху какъ будто стояло. <sup>3)</sup> Наложилъ снѣгу. <sup>4)</sup> Все примерзло и запотѣло, переставилъ зеркальце. <sup>5)</sup> Прочистилъ ножомъ между суберитовыми кружкомъ и подшивными.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
23. 10 ч. 50 м. у.		37·21						
11 ч. 0 м. у.	0	37·10	6·68	1·91	0·31	2·42	+27	(—4·8)
11 ч. 15 м. у.	0	36·93	6·88					
11 ч. 30 м. у.	0	36·78	6·07	2·12	0·36	2·37	+12	(—4·7)
12 ч. 0 м. д.	0	36·48	6·07					
1 ч. 35 м. д.	0	35·30	7·54	1·71	0·31	2·22	+30	(—4·5)
2 ч. 40 м. д.	0	34·34	8·96	1·44	0·28	2·09	+45	(—4·3)
3 ч. 10 м. д.	0	33·85	9·91	1·30	0·28	1·97	+52	(—4·1)
3 ч. 30 м. д.	0	33·48	11·23 <sup>3)</sup>	1·15	0·25	1·90	+65	(—4·0)
5 ч. 15 м. д.	5	33·15	1·91	6·75	1·06	2·85	—58	(—5·0)
6 ч. 15 м. в.	1	32·65	5·06	2·55	0·45	2·33	— 9	(—4·6)
7 ч. 15 м. в.	1	31·95	7·08	1·82	0·34	2·17	+19	(—4·4)
8 ч. 8 м. в.	0	31·35	6·87	1·88	0·38	2·06	+10	(—4·2)
8 ч. 23 м. в.	0	31·11	9·71 <sup>6)</sup>	1·39	0·31	1·91	+30	(—4·0)
	0		5·70	2·26	0·58	1·83	—19	(—3·7)
24. 7 ч. 0 м. у.	0	25·13	2·63	2·06	0·71	1·43	—31	(—2·8)
8 ч. 0 м. у.	0	24·87	9·92					
8 ч. 50 м. у.	0	24·11	10·12 <sup>7)</sup>					
9 ч. 8 м. у.	0	23·81	7·35	1·75	0·33	2·04	+17	(—4·2)
10 ч. 0 м. у.	0	23·18	5·80	2·22	0·33	2·57	+16	(—5·0)
10 ч. 45 м. у.	0	22·75	4·61	2·79	0·44	2·55	— 8	(—4·9)
12 ч. 0 м. д.	2	22·18	4·18	3·08	0·50	2·49	—19	(—4·8)
1 ч. 30 м. д.	0	21·56	4·13	3·12	0·55	2·37	—24	(—4·6)
3 ч. 10 м. д.	8	20·88	— <sup>8)</sup>	—	—	—	—	(—4·5)
3 ч. 57 м. д.		20·48 <sup>9)</sup>						

<sup>6)</sup> Наложил сыঁгу, почти безъ соли. <sup>7)</sup> Наложил сыঁгу только сверху.  
<sup>8)</sup> Попытался опредѣлить кривую релаксаціи. <sup>9)</sup> Связь грузъ.



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
24. 3 ч. 57 м. д.	3	20·48 <sup>9)</sup>	164	[ 13·11 ]	—	—	—	(—4·5)
3 ч. 58 м. д.	35	20·75	0·74	—	—	—	—	(—3·6)
25. 9 ч. 15 м. у.	122	22·02 <sup>3)</sup>	— <sup>10)</sup>	—	—	—	—	—5·7
2 ч. 39 м. д.	3	22·00 <sup>1)</sup>	358	[ 6·00 ]	—	—	—	(—4·7)
2 ч. 40 м. д.	15	21·41	42·5	—	—	—	—	(—4·7)
2 ч. 54 м. д.	10	20·43 <sup>3)</sup>	279	[ 7·69 ]	—	—	—	(—4·7)
2 ч. 55 м. д.	28	20·89	2·8	—	—	—	—	(—4·3)
7 ч. 2 м. в.	5	22·01 <sup>11)</sup>	499	[ 10·13 ]	—	—	—	(—4·0)
7 ч. 3 м. в.	24	20·27 <sup>3)</sup>	15·7	—	—	—	—	(—4·5)
7 ч. 30 м. в.	2	13·28	10·4	(0·26)	(0·04)	(2·51)	(+870)	(—5·0)
7 ч. 48 м. в.	0	10·21	— <sup>12)</sup>	—	—	—	—	(—5·0)
7 ч. 50 м. в.	2	38·24	9·3	(0·29)	(0·04)	(2·52)	(+870)	(—5·0)
8 ч. 12 м. в.		34·87 <sup>13)</sup>						

Отъ 9 ч. в. 22.7.05 до 3 ч. д. 24.7.05  $\eta_0 = 0.44 \pm 0.13$ ;  $\Delta = +9 \pm 29$

<sup>10)</sup> Привѣшиваль 781 гр.. на различные промежутки времени отъ 3 сек. до 5 мин. <sup>11)</sup> Повѣсилъ 1513 гр.. <sup>12)</sup> Переставилъ зеркало. <sup>13)</sup> Нашелъ сломаннымъ по срединѣ—, вѣроятно, вслѣдствіе нецентрального положенія верхней оправы.

Т а б л и ц а (65).

Цилиндръ, длиною перпендикулярный къ слоямъ, изъ голубовато-зеленоватаго куска льда, отломившагося отъ языка Гинтерейсфернера, съ глубины 6—8 м. подъ поверхностью. При вкладываніи стержень треснулъ: заклеивъ трещину съ боковъ и плотно прижавъ, я оставилъ на 5 ч. смерзаться.  $l = 19.0$ ,  $p = 7.7$ , 8.0 въ 1 ч. д. 26.7.05;  $= 7.6$ , 8.0 въ 7 ч. у. 29.7.05.

26. 6 ч. 51 м. в.	4	43·10 <sup>1)</sup>	152	[ 5·28 ]	—	—	—	(—2·2)
6 ч. 52 м. в.	28	42·87	13·4	—	—	—	—	—2·2
9 ч. 0 м. в.	0	40·27	4·22	(1·14)	(0·51)	(1·25)	(+10)	(—2·1)
27. 5 ч. 20 м. н.		37·07						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 781 гр..

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
27. 5 ч. 20 м. в.	0	37·07	3·24	1·48	0·67	1·31	—11	(—2·1)
7 ч. 10 м. у.	0	36·53	4·29	1·12	0·52	1·21	+ 8	(—2·0)
8 ч. 30 м. у.	1	36·01	4·40 <sup>2)</sup>	1·09	0·51	1·21	+11	(—2·0)
9 ч. 30 м. у.	4	35·61 <sup>3)</sup>	152	[ 5·28 ]	—	—	—	(—3·8)
9 ч. 31 м. у.	25	35·84	22·4	—	—	—	—	(—3·3)
3 ч. 35 м. д.	4	36·69 <sup>1)</sup>	152	[ 5·28 ]	—	—	—	(—2·8)
3 ч. 36 м. д.	24	36·46	7·9	—	—	—	—	(—2·5)
5 ч. 15 м. д.	4	35·27	158	[ 5·06 ]	—	—	—	(—2·2)
5 ч. 16 м. д.	17	35·51	3·3	—	—	—	—	(—1·8)
7 ч. 15 м. в.	0	36·10	0·2 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1·5
7 ч. 44 м. в.	5	36·11 <sup>4)</sup>	370	[ 4·26 ]	—	—	—	(—3·0)
7 ч. 45 м. в.	35	35·53	42·1	—	—	—	—	(—3·4)
9 ч. 0 м. в.	0	30·89	12·87	(0·73)	(0·23)	(1·44)	(+97)	(—3·0)
28. 7 ч. 0 м. у.	1	19·19	12·54 <sup>2)</sup>	0·75	0·28	1·29	+72	—2·6
8 ч. 10 м. у.	0	17·86	7·24	1·30	0·39	1·57	+21	(—3·2)
11 ч. 5 м. у.	0	15·94	6·16	1·53	0·53	1·43	— 7	—2·8
11 ч. 50 м. у.	1	15·52	4·76	1·85	0·70	1·40	—24	(—2·6)
1 ч. 0 м. д.	1	14·98	5·57	1·69	0·66	1·34	—21	—2·5
2 ч. 4 м. д.	1	14·44	5·99	1·58	0·64	1·29	—18	(—2·4)
3 ч. 30 м. д.	1	13·66	6·19	1·47	0·59	1·29	—12	—2·4
4 ч. 7 м. д.	1	13·30	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—2·2
4 ч. 15 м. д.	3	42·81 <sup>6)</sup>	73	[ 4·40 ]	—	—	—	(—2·2)
4 ч. 16 м. д.	11	42·70	22·0	—	—	—	—	(—2·1)
5 ч. 10 м. д.		40·90						

<sup>2)</sup> Наложилъ свѣту. <sup>3)</sup> Снялъ грузъ. <sup>4)</sup> Привѣсилъ 1513 гр. <sup>5)</sup> Переставилъ зеркало. <sup>6)</sup> Приложилъ 300 гр..

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
28. 5 ч. 10 м. д.		40.90						
6 ч. 35 м. в.	6	39.02	14.60	(0.78)	(0.35)	(1.11)	(+42)	(-2.1)
7 ч. 50 м. в.	2	37.43	13.99	0.81	0.38	1.08	+33	(-2.0)
8 ч. 20 м. в.	0	36.66	16.94 <sup>2)</sup>	0.67	0.31	1.07	+60	-2.0
9 ч. 45 м. в.	1	35.48	9.09	1.25	0.39	1.51	+21	(-3.1)
	0		2.03	5.60	1.43	2.03	-64	(-3.6)
29. 7 ч. 5 м. у.		33.76						
8 ч. 2 м. у.	0	33.06	— <sup>7)</sup>	—	—	—	—	-3.1
8 ч. 48 м. у.	115	10.87	318	—	—	—	—	(-3.0)
8 ч. 49 м. у.	0	40.66	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-2.9)
10 ч. 21 м. у.	33	7.92	235	—	—	—	—	(-2.0)
10 ч. 27 м. у.	0	45.18	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-2.6)
12 ч. 3 м. д.	11	13.92	215 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	(-3.0)
12 ч. 5 м. д.	0	42.58	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-3.5)
12 ч. 45 м. д.	2	30.71	196	—	—	—	—	(-3.4)
3 ч. 10 м. д.	4	18.97	53.4	—	—	—	—	(-3.0)
5 ч. 0 м. д.	4	12.00	41.8	—	—	—	—	(-2.7)
5 ч. 20 м. д.	0	46.92	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-2.5)
6 ч. 25 м. в.	9	44.08	28.8	—	—	—	—	(-2.3)
8 ч. 20 м. в.	3	40.10	22.8 <sup>8)</sup>	—	—	—	—	(-3.5)
30. 7 ч. 5 м. у.	0	27.11	13.29	0.85	0.23	1.65	+94	(-3.5)
11 ч. 21 м. у.	4	20.47	17.12	0.67	0.26	1.24	+85	(-2.5)
12 ч. 11 м. д.	2	19.28	— <sup>9)</sup>	—	—	—	—	(-1.0)
1 ч. 0 м. д.	0	18.35	12.52	0.91	0.52	0.95	+4	(-1.5)
2 ч. 0 м. д.	0	17.41	10.34	1.66	0.94	0.96	-42	(-1.5)

<sup>7)</sup> Уронилъ термометръ, причемъ, вѣроятно, ударилъ стержень. Въ 8 час. шкала уже почти совсѣмъ ушла изъ поля зрѣнія, — переставилъ зеркальце. <sup>8)</sup> На-ложилъ снѣгу съ солью. <sup>9)</sup> Арретировалъ, поворачивалъ приборъ для фотогра-фированія.



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
<b>30. 2 ч. 0 м. д.</b>		17.41						
	0		16.36 <sup>10)</sup>	0.69	0.47	0.80	+16	(-1.0)
2 ч. 23 м. д.	0	16.84	13.07	0.87	0.55	0.86	-1	(-1.2)
3 ч. 13 м. д.	4	15.85	8.30	2.07	1.42	0.85	-59	(-1.0)
7 ч. 6 м. в.	1	12.72	— <sup>11)</sup>	—	—	—	—	(-2.0)
7 ч. 29 м. в.	2	38.36 <sup>12)</sup>	165	[2.72]	—	—	—	(-3.0)
7 ч. 30 м. в.	15	38.11	28.1	—	—	—	—	(-3.0)
9 ч. 20 м. в.	0	33.43	19.81	0.71	(0.28)	(1.23)	(+73)	(-2.5)
<b>31. 5 ч. 45 м. н.</b>	0	18.27	13.77	1.02	0.48	1.09	+7	(-2.0)
6 ч. 55 м. у.	1	16.81	11.06	1.27	0.64	1.04	-18	(-1.8)
8 ч. 40 м. у.	1	15.05	9.52	1.48	0.61	0.99	-33	(-1.6)
9 ч. 50 м. у.	1	14.04	8.58	1.64	0.96	0.95	-42	(-1.4)
10 ч. 40 м. у.	0	13.39	— <sup>13)</sup>	—	—	—	—	(-1.9)
10 ч. 41 м. у.	2	41.74	8.62	1.63	0.71	1.19	-27	(-2.2)
11 ч. 30 м. у.	3	41.10	8.06	1.75	0.85	1.10	-37	(-1.9)
12 ч. 56 м. д.	4	40.05 <sup>14)</sup>	238	[2.96]	—	—	—	(-1.7)
12 ч. 57 м. д.	17	39.69	38	—	—	—	—	(-1.5)
1 ч. 25 м. д.	5	38.08 <sup>15)</sup>	337	[2.40]	—	—	—	(-1.3)
1 ч. 26 м. д.	17	37.57	80	—	—	—	—	(-1.2)
1 ч. 54 м. д.	3	34.18 <sup>16)</sup>	323	[2.30]	—	—	—	(-1.1)
1 ч. 55 м. д.	16	33.69	97	—	—	—	—	(-1.0)
2 ч. 29 м. д.	5	28.71 <sup>17)</sup>	356	[2.08]	—	—	—	(-1.0)
2 ч. 30 м. д.	14	28.17	116	—	—	—	—	(-1.0)
2 ч. 46 м. д.		25.35 <sup>18)</sup>						

<sup>10)</sup> Раскрываль, фотографироваль на мѣстѣ. <sup>11)</sup> Переставилъ зеркало, добавилъ свѣгу. <sup>12)</sup> Замѣнилъ 300 гр. чрезъ 721 гр.. <sup>13)</sup> Наложилъ очень мало свѣгу, переставилъ зеркальце. <sup>14)</sup> Привѣсилъ еще 654 гр. (всего виситъ 2888 гр.). <sup>15)</sup> Привѣсилъ 750 гр.. <sup>16)</sup> Привѣсилъ 690 гр.. <sup>17)</sup> Привѣсилъ 689 гр.. <sup>18)</sup> Привѣсилъ 737 гр..

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$6^\circ \text{C}$
31. 2 ч. 46 м. д.	5	25·35 <sup>18)</sup>	409	[1·94]	—	—	—	(—1·0)
2 ч. 47 м. д.		24·73						
4 ч. 0 м. д.	30	10·73	127 <sup>19)</sup>	—	—	—	—	(—0·8)
4 ч. 3 м. д.	0	42·31	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(—0·6)
4 ч. 30 м. д.	2	37·11 <sup>20)</sup>	129	—	—	—	—	(—0·5)

Съ 5 ч. н. 27.7.05 до 7 ч. в. 30.7.05

$\eta_0 = 59 \pm 21$ ;  $\Delta = + 1 \pm 40$

Съ 5 ч. н. до 1 ч. д. 31.7.05

$\eta_0 = 71 \pm 13$ ;  $\Delta = - 25 \pm 13$

<sup>19)</sup> Идетъ со скачками. <sup>20)</sup> Открылъ, сталь подправлять пробковый кружокъ, задерживавшій движеніе,—разломалось. Зерна ясно деформированы въ направленія движенія, изломъ не только по гранямъ, но и поперекъ ихъ.

ТАБЛИЦА (66).

Цилиндръ изъ куска льда Кессельвандфернера, взятаго метрахъ въ двухъ отъ грязевого шва, отдѣляющаго его отъ Гинтерейсфернера. Кусокъ взятъ съ восточной стороны щели (глубиною 6 м., раскрытой наверху до 15 м.) на глубинѣ метровъ 2 отъ вершины щели и на разстояніи  $\frac{3}{4}$  м. отъ ея боковой поверхности. Кусокъ длиною перпендикуляренъ полосчатости, ясно выраженной большимъ количествомъ мелкихъ пузырей воздуха и ломкостью параллельно этимъ слоямъ. Строеніе—крупнозернистое.  $l=18\cdot5$ ,  $p=7\cdot2$ ,  $7\cdot0$ ,  $6\cdot8$  въ 8 ч. у. 13.8.05;  $=7\cdot7$ ,  $7\cdot2$ ,  $6\cdot8$  въ 10 ч. у. 16.8.05. Вставилъ въ  $7\frac{1}{2}$  ч. в. 12.8.05.

13. 8 ч. 44 м. у.	2	43 44 <sup>1)</sup>	261	[5·13]	—	—	—	(—3·5)
8 ч. 45 м. у.		43·10						
11 ч. 20 м. у.	23	39·80	16·3	—	—	—	—	(—3·4)
11 ч. 50 м. у.	0	39·52	7·17	1·12	0·32	1·61	+44	(—3·3)
12 ч. 50 м. д.	0	38·94	7·42	1·08	0·32	1·57	+45	(—3·2)
1 ч. 50 м. д.	1	38·41	6·78	1·18	0·37	1·54	+40	(—3·1)
3 ч. 5 м. д.	0	37·73	6·96	1·15	0·37	1·49	+30	(—3·0)
4 ч. 35 м. д.	1	36·88	7·25	1·11	0·34	1·45	+31	(—2·9)
5 ч. 20 м. д.	0	36·30	(9·90) <sup>2)</sup>	(0·80)	(0·28)	(1·38)	(+72)	(—2·8)
6 ч. 0 м. в.	1	35·92	7·29	1·10	0·40	1·37	+25	(—2·7)

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 781 гр.. <sup>2)</sup> Перечислялъ трубу.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\gamma \cdot \frac{10^{12} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
13. 6 ч. 0 м. в.		35 92						
	1		(7·24) <sup>2</sup> )	(1·11)	(0·41)	(1·34)	(+21)	(—2·6)
6 ч. 35 м. в.	0	35·59	7·77	1·03	0·40	1·30	+26	(—2·5)
8 ч. 0 м. в.	0	34·73	8·34	0·96	0·49	1·06	+14	(—1·8)
14. 7 ч. 40 м. у.	1	27·13	10·36	0·78	0·51	0·85	+ 9	(—1·1)
8 ч. 20 м. у.	3	26·59 <sup>3</sup> )	714	[3·42]	—	—	—	(—1·0)
8 ч. 21 м. у.	18	25·66	37·2	—	—	—	—	(—1·0)
8 ч. 28 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> м. у.	2	22·07 <sup>4</sup> )	263	[4·87]	—	—	—	(—1·0)
8 ч. 28 <sup>2</sup> / <sub>3</sub> м. у.	14	22·24	81	—	—	—	—	(—5·0)
9 ч. 41 м. у.	1	14·60	—	—	—	—	—	(—4·9)
9 ч. 54 м. у.	3	39·05	31·5	(0·48)	(0·08)	(2·20)	(+360)	(—4·6)
1 ч. 27 м. д.	1	30·30	51·6	(0·20)	(0·06)	(2·01)	(+590)	(—4·3)
4 ч. 20 м. д.	1	18·68	71·6	(0·21)	(0·05)	(1·85)	(+780)	(—4·0)
5 ч. 5 м. д.	1	14·49	561	[3·89]	—	—	—	(—4·0)
5 ч. 6 м. д.	11	15·22	11·2	—	—	—	—	(—3·9)
6 ч. 20 м. в.	1	16·30	0·17	—	—	—	—	(—3·8)
7 ч. 50 м. в.	0	16·28	0·67	2·87	0·89	2·61	— 9	(—3·1)
15. 8 ч. 20 м. у.	0	15·63	(0·65) <sup>5</sup> )	(2·92)	(1·13)	(2·42)	(—17)	—2·5
12 ч. 3 м. д.	0	15·44	— <sup>6</sup> )	—	—	—	—	—2·4
12 ч. 5 м. д.	2	44·05	(0·72)	(2·66)	(1·30)	(2·11)	(—21)	(—1·9)
5 ч. 5 м. д.	3	43·77 <sup>8</sup> )	752	[2·90]	—	—	—	(—1·4)
5 ч. 6 м. д.	28	42·49	21·8	—	—	—	—	(—1·4)
5 ч. 33 м. д.	7	34·82	14·5 <sup>5</sup> )	(1·00)	(0·61)	(0·88)	(—12)	(—1·3)
6 ч. 55 м. в.	1	19·33	15·7	0·96	0·61	0·85	—11	—1·2
7 ч. 45 м. в.		9·17 <sup>9</sup> )						

<sup>3</sup>) Привѣсилъ еще 1375 гр.. <sup>4</sup>) Снялъ 721 гр.. <sup>5</sup>) Наложилъ свѣту. <sup>6</sup>) Переставилъ зеркало. <sup>8</sup>) Привѣсилъ 1228 гр.. <sup>9</sup>) Переставилъ зеркало перпендикулярно къ шкалѣ. Въ 5 ч. 30 м. у. 15.7.05 шкала еще не видна. Въ 10 ч. у. открылъ: стержень сильно изогнулся, термометръ попалъ въ колесо и мѣшалъ вращенію, которое составляетъ  $93^\circ \pm 2^\circ$ .



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta' \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
15. 7 ч. 45 м. в.		9·17 <sup>9)</sup>						
	0		—	—	—	—	—	(—1·7)
16. 10 ч. 32 м. у.		35·23						
	7		46·8	—	—	—	—	(—1·2)
11 ч. 15 м. у.		9·00						
	0		— <sup>6)</sup>	—	—	—	—	—1·1
11 ч. 18 м. у.		40·16						
	12		740	—	—	—	—	(—1·1)
11 ч. 33 м. у.		25·71						
	4		845	—	—	—	—	(—1·1)
11 ч. 38 м. у.		19·82 <sup>10)</sup>						
	3		1651	[1·51]	—	—	—	(—1·1)
11 ч. 39 м. у.		21·97						
	23		4·4	—	—	—	—	—1·2
7 ч. 15 м. в.		24·56 <sup>11)</sup>						

Съ 11 ч. у. 13.7.05 до 8 ч. у. 14.7.05  $\tau_0 = 0.33 \mp 0.05$   $\Delta = +29 \mp 12$

<sup>10)</sup> Снял грузъ. <sup>11)</sup> Привѣсилъ 1435 гр., черезъ минуту еще 739 гр.—трещить, черезъ 1 минуту еще 689 гр. — сломалось крупнозернистымъ изломомъ самихъ зеренъ по винтовой линіи.

### Т а в л и ц а (67).

Цилиндръ изъ куска льда Гохіохфернера, взятаго около большой кучи камней надъ средней мореной съ глубины около  $\frac{1}{2}$  м.; шель снѣгъ и было холодно; длина—горизонтальна и перпендикулярна къ направленію движенія ледника. Слой не ясны, но, повидимому, подъ  $45^\circ$  къ длинѣ цилиндра и къ горизонту. Вставленъ въ 8 ч. в. 16.8.05.  $l = 18$ ,  $p = 8.0$ , 7·8, 7·6 въ 8 ч. у. 17.8.05;  $= 8.1$ , 7·8, 7·8 въ 6 ч. в. 19.8.05.

17. 9 ч. 6 м. у.		43·09 <sup>1)</sup>						
	3		226	[8·13]	—	—	—	(—3·0)
9 ч. 7 м. у.		42·83						
	12		42·1	—	—	—	—	(—2·9)
9 ч. 31 м. у.		41·67						
	2		31·1	(0·35)	(0·12)	(1·33)	(+280)	(—2·8)
9 ч. 57 м. у.		40·74						
	2		29·0	0·38	0·14	1·25	+229	(—2·6)
11 ч. 57 м. у.		36·75						
	1		47·1	0·23	0·09	1·17	+409	(—2·4)
3 ч. 2 м. д.		26·75						
	4		61·2	0·18	0·08	1·04	+478	—2·0
8 ч. 5 м. в.		5·47						
	1		— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—1·8
8 ч. 30 м. в.		34·08						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 1435 гр. <sup>2)</sup> Переставилъ зеркало.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
17. 8 ч. 30 м. в.		34.08	49.4 <sup>3)</sup>	0.22	0.10	1.04	+373	(-2.0)
9 ч. 25 м. в.	1	30.96	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	-2.0
9 ч. 30 м. в.	1	43.73	34.9 <sup>4)</sup>	0.32	0.15	1.05	+228	(-2.0)
18. 5 ч. 10 м. н.	0	25.27	52.1	0.21	0.10	1.04	+395	-2.0
6 ч. 15 м. у.	5	21.38 <sup>5)</sup>	148	[5.78]	—	—	—	(-2.0)
6 ч. 16 м. у.	2	21.55	3.04	—	—	—	—	(-1.8)
8 ч. 22 м. у.	5	21.11	4.22	(1.40)	(0.76)	(1.10)	(-21)	-1.6
10 ч. 34 м. у.	1	20.47	4.67	1.27	0.87	0.92	-28	(-1.0)
6 ч. 0 м. в.	8	18.08 <sup>6)</sup>	174	[5.66]	—	—	—	(-0.7)
6 ч. 1 м. в.	4	18.28	15.8 <sup>3)</sup>	—	—	—	—	-1.8
6 ч. 34 м. в.	11	18.88	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	(-1.8)
7 ч. 17 м. в.	3	38.33 <sup>7)</sup>	226	[4.36]	—	—	—	(-1.8)
7 ч. 18 м. в.	3	38.07	9.92	—	—	—	—	(-1.7)
8 ч. 30 м. в.	13	37.25	2.22	2.67	1.51	4.49	+68	(-1.5)
19. 7 ч. 42 м. у.	1	35.54 <sup>8)</sup>	244	[3.51]	—	—	—	(-1.3)
7 ч. 43 м. у.	3	35.26	13.5	—	—	—	—	(-1.2)
12 ч. 50 м. д.	24	29.51	6.54	(1.69)	(1.11)	(0.90)	(-47)	(-1.1)
4 ч. 3 м. д.	5	28.06	5.04	2.19	1.50	0.91	-58	(-1.0)
5 ч. 0 м. д.	0	27.73	5.62	2.02	1.38	0.90	-5 5	(-1.0)
5 ч. 48 м. д.	0	27.42	5.22					
5 ч. 18 м. в.	0	27.24 <sup>9)</sup>						

Отъ 10 ч. у. 17.8.05 до 6 ч. у. 18.8.05

$\eta_0 = 0.11 \pm 0.02$ ;  $\Delta = + 352 \pm 93$

Отъ 1 ч. д. до 5 ч. д. 19.8.05

$\eta_0 = 1.44 \pm 0.06$ ;  $\Delta = - 56 \pm 2$

<sup>3)</sup> Накладывалъ свѣтъ. <sup>4)</sup> Термометръ, попавъ между колесомъ и стѣною, нѣсколько мѣшалъ. <sup>5)</sup> Снялъ 654 гр. (остается теперь 781 гр.). <sup>6)</sup> Все снялъ. <sup>7)</sup> Привѣсилъ 481 гр.. <sup>8)</sup> Привѣсилъ еще 654 гр.. <sup>9)</sup> Термометръ нѣсколько мѣшалъ; стержень сильно изогнутъ и свернуть въ нижней части. Общій поворотъ на  $230^\circ \pm 50^\circ$ . Въ нижней части какъ будто выбитые куски; въ общемъ, цилиндръ—очень неправильный. Домаю послѣдовательнымъ, черезъ одну минуту, приложеніемъ къ имѣвшимся 1435 гр. еще 721, 690, 732, 775 и 630 гр.; послѣдній грузъ (5043 гр.) держало 20 сек.. Получился изломъ въ нижней части по винтовой линіи, уголъ которой съ осью около  $34^\circ$ .

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
-----	-----	---------	---	--	----------	----------------------	----------	-------------------------

Т а б л и ц а (68).

Цилиндръ изъ куска льда изъ туннеля, продѣланнаго въ Гинтерейсфернерѣ на разстояніи 80 м. отъ края—приблизительно, въ точкѣ  $x=6220$ ,  $y=12300$  по картѣ Блюмке и Гесса (83). (Длина туннеля наверху 160 см., внизу 300 см., высота 180 см., ширина 80 см.; сдѣланъ двумя рабочими въ 1 день). Кусокъ ваятъ со дна, т. е. съ глубины  $2\frac{1}{2}$  м. подъ поверхностью. Ясная полосчатость (тонкіе безпузырные слои) въ плоскостяхъ, составляющихъ  $30^\circ$  съ горизонтомъ и  $30^\circ$  съ длиною ледника. Цилиндръ вырѣзанъ длиною параллельно слоямъ и горизонту, вставленъ въ  $7\frac{1}{2}$  ч. в. 19.8.05.  $l=19$ ,  $p=8\cdot5$ ,  $8\cdot5$ ,  $8\cdot7$  въ 7 ч. у. 20.8.05  $=8\cdot2$ ,  $8\cdot3$ ,  $8\cdot5$  въ 8 ч. у. 22.8.05.

20. 7 ч. 38 м. у.		42·14 <sup>1)</sup>						
	2		36	[5·33]	—	—	—	—3·2
7 ч. 39 м. у.	4	42·15	0·92	—	—	—	—	(—3·0)
8 ч. 18 м. у.	0	42·12	0·09	(13·33)	(5·62)	(9·98)	(—25)	(—2·2)
3 ч. 15 м. д.	1	42·08	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	(—1·8)
6 ч. 0 м. в.	3	42·10 <sup>3)</sup>	117	[6·67]	—	—	—	—1·6
6 ч. 1 м. в.	13	41·97	3·34	—	—	—	—	—1·3
8 ч. 13 м. в.	0	41·48	1·18	4·96	3·15	1·48	—70	(—1·2)
21. 6 ч. 18 м. у.	4	40·69	0·72	(8·10)	(5·55)	(1·86)	(—77)	(—1·0)
10 ч. 28 м. у.	4	40·49 <sup>4)</sup>	234	[5·39]	—	—	—	(—0·9)
10 ч. 29 м. у.	15	40·23	21·6 <sup>5)</sup>	—	—	—	—	—0·8
12 ч. 46 м. д.	0	36·94	13·81	0·99	0·32	1·44	+45	(—3·0)
2 ч. 1 м. д.	0	35·79	12·76	1·07	0·37	1·36	+27	(—2·8)
3 ч. 56 м. д.	0	33·96	13·93	0·98	0·37	1·29	+32	(—2·6)
5 ч. 11 м. д.	0	32·80	15·52	0·88	0·34	1·24	+41	(—2·5)
6 ч. 45 м. в.	0	31·18	14·52	0·94	0·39	1·18	+26	(—2·3)
8 ч. 5 м. в.	0	29·89	14·68	0·93	0·51	0·97	+ 4	(—1·6)
22. 6 ч. 0 м. у.	1	20·19	16·15	0·85	0·60	0·77	— 9	(—0·9)
6 ч. 58 м. у.		19·15						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 207 гр. <sup>2)</sup> Переставилъ трубу, наложилъ снѣгу. <sup>3)</sup> Привѣсилъ 733 гр. <sup>4)</sup> Добавилъ 1228 гр. (всего 2168). <sup>5)</sup> Наполняю снѣгомъ.



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$60^\circ\text{C}$
22. 6 ч. 58 м. у.		19.15						
	2		13.51	1.01	0.75	0.76	-25	(-0.8)
7 ч. 40 м. у.		18.52 <sup>6)</sup>						
	1		216	[3.55]	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 41 м. у.		18.28 <sup>7)</sup>						
	2		324	[2.26]	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 42 м. у.		17.92 <sup>8)</sup>						
	2		450	[1.83]	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 43 м. у.		17.42 <sup>9)</sup>						
	2		637	[1.15]	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 44 м. у.		16.71						
	2		—	—	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 45 м. у.		15.80 <sup>10)</sup>						
	2		810	[0.97]	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 46 м. у.		14.90						
	6		—	—	—	—	—	(-0.7)
7 ч. 48 м. у.		11.75 <sup>11)</sup>						

Съ 12 ч. д. 21.8.05 по 7 ч. у. 22.8.05

$\eta_0 = 0.46 \pm 0.11; \Delta = +18 \pm 23$

<sup>6)</sup> Привѣсилъ 721 гр.. <sup>7)</sup> Привѣсилъ 689 гр.. <sup>8)</sup> Привѣсилъ 775 гр.. <sup>9)</sup> Привѣсилъ 690 гр.. <sup>10)</sup> Привѣсилъ 737 гр.. <sup>11)</sup> Черезъ 3 сек. сломалось. Разломъ въ нижней части почти по плоскости, составляющей съ осью уголъ около  $34^\circ$ . Крученіе замѣтно вездѣ— какъ будто сильнѣе внизу.

### Т а б л и ц а (69).

Новый приборъ. Цилиндръ изъ куска, выбитаго изъ льда Гинтерейсфернера въ той же щели, какъ кусокъ таблицы (66), но на глубинѣ 4 м. отъ вершины, метрахъ въ 2 отъ шва и на разстояніи 1 м. отъ поверхности. Кусокъ взять перпендикулярно полосчатости, ясно выраженной большимъ количествомъ пузырей воздуха и большою хрупкостью параллельно слоямъ (рядъ цилиндровъ сломался). Цилиндръ вставленъ въ 1 ч. д. 13.8.05.  $l=17$ ,  $p=8.8, 8.5, 8.5$  въ 1 ч. д. 13.8.05;  $=8.5, 8.7, 8.4$  въ 10 ч. у. 16.8.05.

14. 10 ч. 53 м. у.		37.38 <sup>1)</sup>						
	3		159	[4.32]	—	—	—	(-3.5)
10 ч. 54 м. у.		37.18						
	14		14.8	—	—	—	—	(-3.4)
12 ч. 0 м. д.		36.18						
	6		6.47	(0.77)	(0.24)	(1.54)	(+100)	(-3.1)
4 ч. 18 м. д.		34.47						
	4		7.94	0.62	0.22	1.37	+121	(-2.7)
8 ч. 8 м. в.		32.50						
	0		3.69	1.34	0.63	1.25	-7	(-2.0)
15. 7 ч. 50 м. у.		29.85						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 961 гр.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{18} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C.}$
15. 7 ч. 50 м. у.		29.85						
12 ч. 0 м. д.	6	29.07	3.05 <sup>2)</sup>	1.62	0.92	1.16	-28	-1.5
3 ч. 33 м. д.	4	28.78 <sup>3)</sup>	1.33	(3.72)	(2.19)	(1.36)	(-63)	-1.4
3 ч. 34 м. д.	3	28.43	244	[5.33]	—	—	—	(-1.3)
4 ч. 6 м. д.	9	26.00	74.2	—	—	—	—	(-1.1)
7 ч. 52 м. в.	7	10.05	68.9 <sup>2)</sup>	(0.20)	(0.10)	(0.95)	(+380)	-1.7
8 ч. 0 м. в.	1	42.97	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	(-1.7)
	0	34.87 <sup>5)</sup>	134 <sup>5)</sup>	(0.10)	(0.05)	(0.92)	(+820)	(-1.6)
16. 5 ч. 25 м. н.	2	25.05	76.7	0.18	0.10	0.89	+394	(-1.5)
7 ч. 30 м. у.	7	16.93	44.1	0.31	0.19	0.85	+174	-1.3
10 ч. 30 м. у.	0	14.05	74.0 <sup>6)</sup>	0.19	0.11	0.81	+326	(-1.2)
11 ч. 8 м. у.	0	45.03	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	(-1.1)
11 ч. 13 м. у.	5	35.63 <sup>7)</sup>	49.1	0.27	0.19	0.76	+181	(-1.0)
2 ч. 20 м. д.	2	34.55	1055	[1.22]	—	—	—	(-0.9)
2 ч. 21 м. д.	24	16.90	690	—	—	—	—	(-0.9)
2 ч. 46 м. д.	0	41.92	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	(-0.9)
2 ч. 48 м. д.	20	12.45	1251	—	—	—	—	(-0.8)
3 ч. 11 м. д.	0	30.81	— <sup>4)</sup>	—	—	—	—	(-0.8)
3 ч. 12 м. д.	6	17.91 <sup>8)</sup>	1575	—	—	—	—	-0.8
3 ч. 20 м. д.	12	19.56 <sup>9)</sup>	9.5	—	—	—	—	-0.8

Съ 4 ч. д. 14.8.05 до 12 ч. д. 15.8.05  
 Съ 5 ч. н. по 2 ч. д. 16.8.05

$\eta_0 = 0.59 \pm 0.25$ ;  $\Delta = + 29 \pm 66$   
 $\eta_0 = 0.15 \pm 0.04$ ;  $\Delta = + 269 \pm 94$

<sup>2)</sup> Наполнялъ снѣгомъ. <sup>3)</sup> Приложилъ 1440 гр. <sup>4)</sup> Переставилъ зеркало  
<sup>5)</sup> Въ 5 ч. 20 м. у. 16.8.05 видна точка, отстоящая отъ середины шкалы  
 на  $59 \pm 3$  мм. <sup>6)</sup> Раскрывалъ, измѣрялъ. Стержень сильно перекрученъ посрединѣ.  
<sup>7)</sup> Привѣсилъ еще 1426 гр. <sup>8)</sup> Порвался шнурокъ, цилиндръ не сломанъ, но  
 деформированъ очень сильно во всѣхъ частяхъ, закрученъ не только по сре-  
 динѣ. <sup>9)</sup> Сломалъ цилиндръ и вставлялъ новый въ  $7\frac{1}{4}$  ч. в.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ\text{C}$
-----	-----	---------	---	--	----------	----------------------	----------	------------------------

ТАБЛИЦА (70).

Новый приборъ. Цилиндръ изъ льда Гюйхенфеллера, такой же, какъ описанъ въ таблицѣ (67).  $l=17.5$ ,  $p=9.4$ ,  $9.2$ ,  $9.1$  въ 9 ч. у. 17.8.05;  $=9.3$ ,  $9.1$ ,  $9.1$  въ 4 ч. д. 19.8.05.

17. 10 ч. 4 м. у.	3	43.95 <sup>1)</sup>	528	[4.77]	—	—	—	—3.2
10 ч. 5 м. у.	34	43.43	69.8	—	—	—	—	(—3.1)
11 ч. 0 м. у.	8	39.65	53.5	(0.28)	(0.10)	(1.32)	(+370)	(—2.8)
1 ч. 0 м. д.	2	33.33	51.5	0.29	0.12	1.17	+303	—2.4
3 ч. 11 м. д.	5	26.68	60.3	0.25	0.11	1.11	+344	—2.2
6 ч. 0 м. в.	2	16.64 <sup>2)</sup>	294	[3.89]	—	—	—	(—2.1)
6 ч. 1 м. в.	5	16.93	2.03	—	—	—	—	(—2.1)
6 ч. 4 м. в.	7	16.99	5.67	—	—	—	—	—2.0
7 ч. 30 м. в.	0	16.51	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	(—1.9)
7 ч. 32 м. в.	2	37.97	10.24 <sup>4)</sup>	(0.79)	(0.31)	(1.27)	(+61)	(—2.5)
9 ч. 31 м. в.	0	36.77	7.80	1.04	0.49	1.13	+9	(—2.0)
18. 5 ч. 1 м. н.	2	33.31	6.71	1.20	0.68	1.00	—18	(—1.5)
9 ч. 50 м. у.	0	31.40	7.97 <sup>4)</sup>	1.01	0.62	0.93	—8	—1.3
10 ч. 32 м. у.	6	31.07	6.05	1.34	0.63	1.16	—13	(—2.0)
2 ч. 0 м. д.	3	29.77 <sup>5)</sup>	436	[2.62]	—	—	—	(—1.9)
2 ч. 1 м. д.	24	29.34	60.3	—	—	—	—	(—1.7)
5 ч. 37 м. д.	1	16.51	29.8	0.50	0.28	0.91	+82	—1.5
6 ч. 42 м. в.	0	14.60	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	(—1.5)
6 ч. 45 м. в.	2	41.71	25.3	0.59	0.35	0.89	+51	(—1.4)
8 ч. 34 м. в.	0	38.99	48.9	0.31	0.19	0.84	+171	(—1.3)
19. 6 ч. 20 м. у.	0	10.77	— <sup>3)</sup>	—	—	—	—	—1.2
6 ч. 30 м. у.		42.72						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 3119 гр.. <sup>2)</sup> Снялъ 1410 гр.. <sup>3)</sup> Переставилъ зеркало. <sup>4)</sup> На-  
ложилъ свѣгу. <sup>5)</sup> Снова 3119 гр..



$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сер.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сер.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ \text{C}$
19. 6 ч. 30 м. у.	2	42.72	57.4	0.26	0.17	0.82	+215	(-1.2)
7 ч. 37 м. у.	0	38.93 <sup>6)</sup>	106	[5.51]	—	—	—	(-1.2)
7 ч. 37 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> м. у.	4	38.99	20.0	—	—	—	—	(-1.2)
9 ч. 32 м. у.	1	36.73	18.3	(0.63)	(0.40)	(0.85)	(+35)	(-1.2)
12 ч. 46 м. д.	0	33.22	25.0	0.46	0.29	0.83	+80	(-1.2)
2 ч. 21 м. д.	2	30.88	22.6	0.51	0.32	0.84	+65	-1.2
4 ч. 1 м. д.		28.65 <sup>7)</sup>						

Съ 9 ч. д. по 6 ч. в. 17.8.05

и съ 5 ч. д. 18.8.05 по 7 ч. у. 19.8.05

Съ 9 ч. в. 17.8.05 по 2 ч. д. 18.8.05

Съ 9 ч. у. по 4 ч. д. 19.8.05

$\eta_0 = 0.20 \pm 0.07$ ;  $\Delta = +194 \pm 106$

$\eta_0 = 0.60 \pm 0.06$ ;  $\Delta = -8 \pm 10$

$\eta_0 = 0.48 \pm 0.03$ ;  $\Delta = +72 \pm 13$

<sup>6)</sup> Снялъ 721 гр. <sup>7)</sup> Замѣтная деформація зеренъ, стержень искривленъ, нижняя часть какъ будто сильнѣе закручена, чѣмъ верхняя. Ломаю приложениемъ черезъ 1 минуту грузомъ 721, 690, 732 и 775 гр.. Разломъ почти по плоскости, составляющей уголь графуса въ 32 съ осью.

Т а б л и ц а (71).

Новый приборъ. Цилиндръ льда изъ туннеля въ Гинтерейсфернеръ—см. (68). Ось куска перпендикулярна длинѣ цилиндра и горизонтальна. Масса пузырей воздуха. Вложенъ въ 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ч. д. 19.8.05.  $l = 18.5$ ,  $p = 7.8$ , 7.9, 7.8 въ 7 ч. у. 20.8.05; = 7.7, 7.8, 7.7 въ 9 ч. у. 22.8.05.

19. 8 ч. 30 м. в.	1	36.60 <sup>1)</sup>	244	[2.78]	—	—	—	-2.6
8 ч. 31 м. в.	2	36.57	0.15	2.75	1.20	6.50	+136	(-2.2)
20. 6 ч. 35 м. у.	0	36.46	0.14	(3.00)	(1.46)	(6.87)	(+119)	(-1.9)
7 ч. 35 м. у.	0	36.45	— <sup>2)</sup>	—	—	—	—	(-1.6)
3 ч. 16 м. д.	0	36.47	0.14	(2.95)	(1.80)	(6.64)	(+125)	(-1.3)
4 ч. 15 м. д.	0	36.46	—	—	—	—	—	(-1.3)
4 ч. 55 м. д.	3	36.52 <sup>3)</sup>	162	[7.60]	—	—	—	(-1.2)
4 ч. 56 м. д.	10	36.32	21.4 <sup>4)</sup>	—	—	—	—	-1.2
5 ч. 18 м. д.	6	35.74	11.4	0.65	0.48	0.82	+26	-1.0
6 ч. 48 м. в.		34.48						

<sup>1)</sup> Привѣсилъ 100 гр. <sup>2)</sup> Переставлялъ трубу. <sup>3)</sup> Снялъ 100 гр., привѣсилъ 972 гр. <sup>4)</sup> Наложилъ свѣгу.

$t$	$m$	$n$ мм.	$\psi' \cdot \frac{10^{-8}}{\text{сек.}}$	$\eta \cdot \frac{10^{13} \text{ гр.}}{\text{см. сек.}}$	$\eta_0$	$\eta_{\text{выч.}}$	$\Delta$	$\theta^\circ\text{C}$
20. 6 ч. 48 м. в.	1	34.48						
8 ч. 10 м. в.	0	33.05	14.2	0.52	0.36	0.81	+ 56	(-1.0)
21. 6 ч. 20 м. у.	0	11.31	28.9	0.26	0.18	0.78	+200	(-1.0)
6 ч. 30 м. у.	0	42.57	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	-0.9
11 ч. 11 м. у.	5	42.57	36.9	0.21	0.16	0.69	+229	(-0.7)
11 ч. 11 м. у.	3	29.82 <sup>6)</sup>	398	[2.61]	—	—	—	(-0.5)
11 ч. 12 м. у.	21	29.33	530	—	—	—	—	(-0.5)
11 ч. 39 м. у.	0	11.72	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-0.5)
11 ч. 41 м. у.	16	40.08	1338	—	—	—	—	(-0.5)
11 ч. 57 м. у.	3	13.73 <sup>7)</sup>	1040	[2.17]	—	—	—	-0.5
11 ч. 58 м. у.	23	15.01	9.7 <sup>4)</sup>	—	—	—	—	(-1.5)
4 ч. 0 м. д.	3	17.89 <sup>8)</sup>	893	[1.38]	—	—	—	(-1.1)
4 ч. 1 м. д.	6	16.79	411	—	—	—	—	(-1.1)
4 ч. 6 м. д.	0	14.26	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-1.1)
4 ч. 14 м. д.	13	42.47	249	—	—	—	—	(-0.9)
5 ч. 48 м. д.	0	13.64	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	(-0.7)
5 ч. 51 м. д.	2	42.48	223	—	—	—	—	(-0.6)
6 ч. 38 м. в.	0	29.53 <sup>9)</sup>	—	—	—	—	—	-0.5
22. 7 ч. 0 м. у.	2	21.04	26.4	0.28	0.26	0.55	+ 96	-0.2
8 ч. 2 м. у.	2	19.02	33.0	0.22	0.20	0.49	+123	(-0.1)
9 ч. 9 м. у.	0	16.29	— <sup>5)</sup>	—	—	—	—	-0.1
9 ч. 12 м. у.	2	23.12 <sup>10)</sup>	902	[1.40]	—	—	—	(-0.1)
9 ч. 13 м. у.	1	22.01 <sup>11)</sup>	1519	[0.51]	—	—	—	(-0.1)
9 ч. 13 <sup>2</sup> / <sub>3</sub> м. у.		20.52 <sup>12)</sup>						

Съ 5 ч. д. 20.8.05 до 11 ч. у. 21.8.05

Съ 7 ч. у. до 9 ч. у. 22.8.05

$\eta_0 = 0.29 \pm 0.12$ ;  $\Delta = +128 \pm 88$

$\eta_0 = 0.25 \pm 0.03$ ;  $\Delta = +110 \pm 14$

<sup>5)</sup> Переставилъ зеркало. <sup>6)</sup> Прибавилъ 775 гр.. <sup>7)</sup> Снялъ все. <sup>8)</sup> Привѣсилъ 972 гр.. <sup>9)</sup> Въ 6 ч. 41 м. в. поставилъ зеркало перпендикулярно шкалѣ, въ 6 ч. 55 м. у. не дошло еще до шкалы, переставилъ. <sup>10)</sup> Привѣсилъ 721 гр.. <sup>11)</sup> Привѣсилъ 574 гр.. <sup>12)</sup> Въ 9 ч. 13 м. 50 с. сломалось по винтовой линіи, составляющей съ осью уголъ градуса въ 32. По срединѣ поверхности излома изломъ по гранямъ зеренъ. По срединѣ стержня сильное закручиваніе и искривленіе зеренъ.

§ 4. Вліяніє температури и быстроты деформаціи. Не входя въ характеристику результатовъ наблюденій надъ каждымъ изъ 9 изслѣдованныхъ цилиндровъ ввиду отсутствія большихъ различій между ихъ достоинствами, займемся обсужденіемъ вліянія температуры и быстроты деформаціи, причемъ будемъ придерживаться тѣхъ же схемъ, какими мы пользовались въ §§ 4 и 5 главы II.

Наблюденія надъ ледниковымъ льдомъ не заключаютъ въ себѣ серій, которыя были бы настолько приспособлены для выясненія вліянія температуры, насколько удобны серіи (32) и (34) въ опытахъ надъ рѣчнымъ льдомъ, — какъ изъ за неточнаго опредѣленія температуры, такъ изъ за малаго интервала ея. Поэтому я взялъ арифметическія среднія всѣхъ помѣщенныхъ въ таблицахъ (63) — (71) значеній  $\eta$ , сгруппировавъ ихъ по близкимъ температурамъ; эти среднія составляютъ второй столбецъ таблицы (72).

Т а б л и ц а (72).

$\theta$	$\eta$	$\eta_{\theta}$	$\eta_0$	$\nu_{\infty}$	I ( $\eta_{\infty}$ ) <sub>выч.</sub>	II ( $\eta_{\infty}$ ) <sub>выч.</sub>
— 0·53	0·538	0·732	0·441	0·582	0·624	0·633
— 1·33	1·232	0·988	0·749	0·972	0·836	0·805
— 2·45	0·977	1·460	0·401	0·935	1·175	1·126
— 3·28	2·174	2·076	0·629	1·798	1·494	1·445
— 4·51	2·698	3·306	0·490	2·192	2·120	2·090

Ввиду очевидной наличности большихъ погрѣшностей наблюденія всѣ попытки поведенія значеній  $\eta$  подъ формулу типа  $\eta_0 \left(a - \frac{b}{\theta}\right)^{-\theta}$  оказались безуспѣшными, такъ какъ все зависѣло отъ назначенія относительныхъ вѣсовъ этимъ пяти значеніямъ. Поэтому я предпочелъ удовлетвориться формулою типа  $\eta_0 a^{-\theta}$  и, придавъ половинный вѣсъ среднему для температуры — 0·53, какъ выведенному изъ малаго числа данныхъ и притомъ, вѣроятно, большею частью изъ аномально большихъ величинъ быстроты деформаціи, получилъ для этихъ наблюденій формулу

$$\eta_{\theta} = 0·51. 1·46^{-\theta} \dots \dots \dots (73)$$



Значенія  $\eta\theta$ , вычисленныя по этой формулѣ, приведены въ третьемъ столбцѣ таблицы (72), значенія же  $\eta_0$ , вычисленныя по формулѣ

$$\eta_0 = \eta \cdot 1.46^{\theta} \dots \dots \dots (74)$$

приведены въ четвертомъ столбцѣ этой таблицы и въ столбцахъ « $\eta_0$ » таблицъ (63) — (71). Эти послѣднія значенія, среднія изъ которыхъ даны со средними отклоненіями отъ нихъ въ концѣ каждой таблицы, показываютъ, что среднее отклоненіе значеній  $\eta_0$  для соответствующаго средняго каждой серіи равно 26%, что подходитъ къ той точности, которую мы предположительно приписали этимъ опытамъ въ § 2.

Для опредѣленія зависимости коэффициента внутренняго тренія отъ быстроты деформациі я составилъ таблицу (75) — см. стр. 221 —, которая аналогична (42) и въ которой каждая совокупность значеній  $\theta$ ,  $\psi'$  и  $\eta$  есть среднее изъ наблюденій надъ однимъ изъ цилиндровъ при одной и той же нагрузкѣ.

И здѣсь значенія  $\eta$  обнаруживаютъ склонность къ повышенію при уменьшеніи быстроты деформациі, но подведеніе ихъ подъ формулу типа  $\beta + \frac{\gamma}{\psi'}$  даетъ не такіе согласные результаты, какъ въ опытахъ съ рѣчнымъ льдомъ. Придавая различнымъ значеніямъ  $\eta$  вѣса, зависящіе отъ числа наблюденій, изъ которыхъ они выведены, и отъ обстоятельствъ, опредѣляющихъ степень ихъ достовѣрности, я получилъ по способу наименьшихъ квадратовъ для значенія, лежація между 0.319 и 2.410 <sup>1)</sup> и дающія взвѣшенное среднее 0.803  $\pm$  0.601, такъ что я принялъ

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{0.8}{\psi'} \dots \dots \dots (76)$$

Введя эту поправку во всѣ отдѣльныя значенія  $\eta$  и сгруппировавъ полученныя значенія  $\eta_{\infty}$  при различныхъ температурахъ я получилъ взвѣшенныя среднія, помѣщенныя въ таблицѣ (72) въ пятомъ столбцѣ. Хотя ихъ ходъ глаже хода значеній  $\eta$ , находящихся во второмъ столбцѣ, все же подведеніе ихъ подъ формулу типа  $\left(a - \frac{b}{\eta}\right)^{-\theta}$  удалось только послѣ соединенія вмѣстѣ значеній

<sup>1)</sup> При этомъ пришлось совершенно отбросить значеніе  $\gamma$  (19.3), полученное изъ малонадежныхъ и немногочисленныхъ значеній  $\eta$  между 0° и — 1° и, очевидно, обусловленное лишь погрѣшностями опытовъ, такъ какъ для  $\beta$  получалось при этомъ отрицательное значеніе.



Такъ какъ формула (77) всетаки нѣсколько ближе къ наблюдаемымъ значеніямъ, я принялъ за окончательный результатъ наблюдений надъ ледниковымъ льдомъ

$$\eta = 0.38 \cdot \left(1.32 - \frac{0.65}{\theta}\right)^{-\theta} + \frac{0.8}{\psi} \dots \dots \dots (79)$$

и вычисленные по этой формулѣ значенія — см. столбецъ  $\eta_{\text{выч.}}$  въ таблицахъ (63) — (71) сравнилъ съ наблюдаемыми. Столбецъ  $\Delta$  даетъ отклоненія этихъ вычисленныхъ значеній отъ наблюдаемыхъ, выраженные въ процентахъ этихъ послѣднихъ, а въ концѣ каждой таблицы даны среднія значенія  $\Delta$  съ ихъ средними погрѣшностями.

Если отдѣлить серіи съ аномально большими скоростями, дающія малыя значенія  $\eta$  и потому очень большія положительныя значенія  $\Delta$  <sup>1)</sup>, то для нормальныхъ серій получаемъ среднюю величину отклоненія одного изъ 80 вычисленныхъ значеній  $\eta$  отъ наблюдаемаго равною 27% со среднею погрѣшностью въ 33%; а для аномальныхъ же серій средняя величина отклоненія одного изъ 22 вычисленныхъ значеній  $\eta$  отъ наблюдаемаго равна 222% со среднею погрѣшностью въ 86%.

Такимъ образомъ можно считать значеніе коэффициента внутренняго тренія льда Тирольскихъ ледниковъ при 0° и для безконечно большой быстроты деформаціи извѣстнымъ съ точностью  $\frac{1}{3}$  его величины и равнымъ круглымъ числомъ  $0.4 \cdot 10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$

§ 5. Опредѣленія модуля сдвига. Результаты опредѣленій  $N$  по деформаціи за 1 минуту послѣ приложенія, удаленія или измѣненія силы сведены въ таблицу (80), аналогичную (53) и помѣщенную дѣлѣ на стр. 223—224.

Если откинуть 9 значеній  $N$ , заключенныхъ въ скобки и соотвѣствующихъ пригрузкамъ, которыя были произведены при очень большой быстротѣ деформаціи и вызвали бы въ нормальныхъ условіяхъ меньшія деформаціи втеченіе одной минуты, то остальные 43 значенія могутъ быть выражены формулою

$$N = 2.12 (1 - 0.645 \theta) \dots \dots \dots (81)$$

Сравненіе съ вычисленными по этой формулѣ значеніями —  $N_{\text{выч.}}$  въ таблицѣ (80) —, даваемое обзоромъ отклоненій  $\Delta$  вычислен-

<sup>1)</sup> Если бы выражать  $\Delta$  въ % вычисленныхъ, а не наблюдаемыхъ значеній, то эти  $\Delta$  вмѣсто сотенъ процентовъ выражались бы десятками.



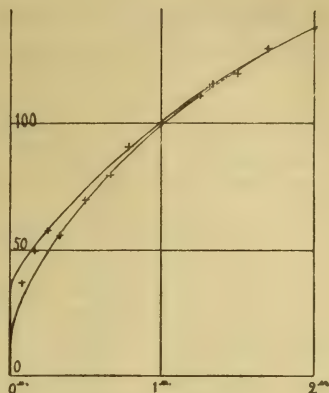
ТАБЛИЦА (80).

<i>P</i>	$\psi'$	$\theta$	<i>N</i>	<i>N</i> <sub>внч.</sub>	$\Delta$
+ 207	54	—5·0	9·62	8·94	— 7
— 207	42	—2·7	12·37	5·80	—53
+ 939	658	—1·5	3·97	4·17	+ 5
+ 781	107	—3·0	18·07	6·21	—66
— 781	164	—4·5	13·11	8·26	—37
+ 781	358	—4·7	6·00	8·53	+42
— 781	279	—4·7	7·69	8·53	+11
+1513	499	—4·0	10·13	7·57	—25
+ 781	152	—2·2	5·28	5·12	— 3
— 781	152	—3·8	5·28	7·30	+38
+ 781	152	—2·8	5·28	5·94	+11
— 781	158	—2·2	5·06	5·12	+ 1
+1513	370	—3·0	4·26	6·21	+46
+ 300	73	—2·2	4·40	5·12	+16
+ 421	165	—3·0	2·72	6·21	+128
+ 654	238	—1·7	2·96	4·44	+50
+ 750	337	—1·3	(2·40)	(3·90)	+(62)
+ 690	323	—1·1	(2·30)	(3·62)	(+57)
+ 689	356	—1·0	(2·08)	(3·48)	(+67)
+ 737	409	—1·0	(1·94)	(3·48)	(+81)
+ 781	261	—3·5	5·13	6·89)	+34
+1375	714	—1·0	3·42	3·48	+ 2
— 721	263	—1·0	4·87	3·48	—28
—1228	661	—4·0	3·89	7·57	+95
+1228	752	—1·4	2·90	4·03	+35
—1228	1651	—1·1	1·51	3·62	+140

$P$	$\psi'$	$\theta$	$N$	$N_{\text{выч.}}$	$\Delta$
+1435	226	-3.0	8.13	6.21	-24
- 654	148	-2.0	5.78	4.85	-16
+ 781	226	-1.8	4.36	4.58	+ 5
+ 654	244	-1.3	3.51	3.89	+11
+ 207	36	-3.2	5.33	6.48	+22
+ 733	117	-1.6	6.67	4.30	-36
+1228	234	-0.9	5.39	3.35	-38
+ 721	216	-0.7	3.55	3.07	-14
- 689	324	-0.7	(2.26)	(3.07)	(+36)
+ 775	450	-0.7	(1.83)	(3.07)	(+68)
+ 690	637	-0.7	(1.15)	(3.07)	(+150)
+ 737	810	-0.7	(0.97)	3.07)	(+216)
+ 961	195	-3.5	4.32	6.89	+59
+1440	244	-1.3	5.33	3.89	-27
+1426	1055	-0.9	1.22	3.35	+175
+3119	528	-3.2	4.77	6.48	+36
-1410	294	-2.1	3.89	4.98	+28
+1709	436	-1.9	2.62	4.71	+80
- 721	106	-1.2	5.51	3.76	-32
+ 100	244	-2.6	2.78	5.67	+104
+ 972	162	-1.2	7.60	3.76	-51
+ 775	398	-0.5	2.61	2.80	+ 8
-1547	1040	-0.5	2.17	2.80	+29
+ 972	893	-1.1	1.38	3.62	+162
+ 721	902	-0.1	1.40	2.26	+61
+ 574	1519	-0.1	(0.51)	(2.26)	(+343)

ныхъ значеній отъ наблюденныхъ (въ процентахъ этихъ послѣднихъ), показываетъ, что формула (81) выражаетъ наблюденія со среднимъ отклоненіемъ въ 44%.

Для вычисленія отсюда значенія  $N$ , которое соответствовало бы начальному моменту дѣйствія силы или прекращенія ея дѣйствія, я поступилъ аналогично тому, какъ въ главѣ II, и получилъ изъ 49 серий наблюденій средній ходъ деформаци за первыя двѣ минуты, изображенный точками на черт. 8 въ ‰ деформаци по истеченіи 1 минуты. Изъ него видно, что сплошную линію, которая проходила бы возможно ближе къ этимъ точкамъ, можно начинать по желанію отъ 17—37% , такъ что начальную деформацию можно считать равную  $0.27 \pm 0.10$  деформаци черезъ 1 минуту и, слѣд., принять



Черт. 8.

$$N_0 = 8 \cdot (1 - 0.65\theta) \cdot 10^9 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \cdot \dots \dots \dots (82)$$

съ возможною погрѣшностью въ 50 — 60% этой величины.

Такъ какъ для  $\delta$  формулы (47) соответственно (51) получаемъ изъ (79) значеніе

$$\delta = 0.9 \cdot 10^5 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2} \cdot \dots \dots \dots (83)$$

то, вычисляя, какъ въ главѣ II, находимъ соответственно для  $0^\circ$  и для  $-5^\circ$  по (79), (82) и (83)

$$\left. \begin{array}{l} T = 480 \text{ сек.}; 720 \text{ сек.} \\ \lambda = 1.10^{-5}; \quad 3.10^{-6} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (84)$$

Этимъ значеніямъ  $\lambda$  для поверхностныхъ слоевъ закручиваемаго цилиндра при отношеніи его длины къ радіусу, равномъ 20, соответствовали бы перемѣщенія шкалы, равныя 0.18 и 0.05 мм. въ первый моментъ, т. е. 0.67 и 0.20 мм. въ первую минуту. Такія перемѣщенія замѣтно *превышаютъ* многія изъ вызванныхъ въ нашихъ опытахъ перемѣщеній, которыя происходили не отъ упругихъ деформаций, а росли съ теченіемъ времени. Ввиду крайне незначительной точности значеній  $N$  и  $\delta$ , изъ которыхъ вытекаютъ



значенія (84) для  $\lambda$ , врядь ли можно усматривать въ нихъ существенное противорѣчіе предположенію о возможности допустить и въ примѣненіи къ ледниковому льду законъ релаксаціи Шведова.

Сопоставленіе значеній  $\eta$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $N$ ,  $T$  и  $\lambda$  для рѣчного и ледниковаго льда при  $0^\circ$ , даваемое таблицею (85), вполне отвѣчаетъ тому, что можно было бы ожидать отъ сравненія свойствъ однороднаго и неоднороднаго матерьяловъ, близкихъ по химическому составу.

Т а б л и ц а (85).

	$\eta \frac{\text{гр.}}{\text{см.сек.}}$	$a$	$b$	$N \frac{\text{гр.}}{\text{см.сек.}^2}$	$T \text{ сек.}$	$\lambda$
Невскій ледъ . . . . .	$0.95.10^{13}$	1.13	0.54	$10.10^9$	950	$5.10^{-5}$
Ледниковый ледъ . . .	$0.38.10^{13}$	1.32	0.65	$8.10^9$	480	$1.10^{-5}$

Ледниковый ледъ обладаетъ, такимъ образомъ, меньшимъ коэффициентомъ внутренняго тренія, меньшимъ модулемъ сдвига, меньшимъ временемъ релаксаціи и болѣе низкимъ предѣломъ упругости, чѣмъ ледъ рѣчной, но болѣе подверженъ вліянію температуры. Последнее обстоятельство можно поставить въ связь съ болѣею вѣроятностью вліянія пониженія точки плавленія для льда зернистаго, чѣмъ для кристаллическаго льда при перемѣщеніяхъ, перпендикулярныхъ къ оси <sup>1)</sup>).

§ 6. Условія разрушенія ледяныхъ стержней. Разрушенія цилиндровъ подъ дѣйствіемъ силы, случавшіяся при опытахъ, позволяютъ нѣсколько выяснитъ условія, при которыхъ это происходитъ. Въ таблицѣ (87) сгруппированы данныя, извлеченныя изъ таблицъ, номера которыхъ указаны въ первомъ столбцѣ. Знакъ / обозначаетъ повышение быстроты деформаціи или температуры, предшествовавшее моменту разлома, а знакъ \ указываетъ на пониженіе. Въ столбцѣ  $t$  данъ промежутокъ времени между моментомъ прило-

<sup>1)</sup> Въ подтвержденіе такого толкованія можно привести то, что для рѣчного льда, но для перемѣщеній въ плоскости оси, вліяніе температуры также значительнѣе, чѣмъ для перемѣщеній, перпендикулярныхъ къ оси, и то, что значительнѣе и вліяніе температуры на скорость продавливанія льда черезъ отверстія (68).

достаточно велико, цилиндръ рано или поздно разрушается, при-  
женія силы и моментомъ разрушенія. Предѣльное напряженіе  $T$   
вычислялось по формулѣ

$$T = \frac{2F'gd\bar{l}}{\pi r^4} \dots \dots \dots (86)$$

и дано въ  $10^9 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2}$ . Первая часть таблицы (84) относится къ  
невскому льду, а вторая — къ ледниковому.

ТАБЛИЦА (87).

№	$\theta$	$\psi'$	$t$	$T$
29	+ 0.3	?	очень мало	$1.12 < T < 2.61$
30	— 4.3	2.5	—	$T > 0.49$
	— 3.4	1240	2 мин.	$T = 0.46$
31	— 3.9\	27\	3 часа	$T = 2.12$
32	+ 0.5/	55/	56 час.	$T = 1.04$
63	— 0.4/	111/	1 часъ	$T = 0.54$
64	— 5.0	9.3\	$1\frac{1}{4}$ часа	$T = 0.87$
65	— 0.5/	127\	2 часа	$T = 1.14$
66	— 1.2	—	очень мало	$0.62 < T < 0.81$
67	— 1.0	—	20 сек.	$T = 0.93$
68	— 0.7	1750/	3 мин.	$T = 0.89$
70	— 1.2	—	очень мало	$0.45 < T < 0.52$
71	— 0.1	1519/	50 сек.	$T = 0.83$

Обзоръ этой таблицы показываетъ, что разрушеніе происхо-  
дитъ и при малыхъ скоростяхъ, и при большихъ, и при ускореніи  
движенія и при замедленіи <sup>1)</sup>, но что рѣшающимъ элементомъ  
является главнымъ образомъ величина напряженія въ поверхност-  
ныхъ слояхъ. Когда это напряженіе — для данной температуры —

<sup>1)</sup> Не играетъ также роли и величина имѣющей на лицо деформации.

чемъ его крученіе, обыкновенно ускоряется передъ этимъ, хотя иногда разрушеніе происходитъ и при замедляющемся движеніи. Цилиндры разламывались обыкновенно по винтовой линіи, составляющей съ осью уголъ около 33°. Такого же направленія были трещины при испытаніи на скручиваніе ледяной призмы, произведенномъ мною въ механической лабораторіи Электротехническаго Института. Рѣчной ледъ, повидимому, раза въ 2 прочнѣе ледниковаго. Я произвелъ еще нѣсколько опытовъ надъ разрушеніемъ призматическихъ стержней ледниковаго льда при изгибѣ со свободно подпертыми концами. Результаты даны въ таблицѣ (89), гдѣ  $T$  обозначаетъ предѣльное напряженіе, вычисленное по формулѣ

$$T = \frac{3Fgl}{4a^2b}, \dots \dots \dots (88)$$

гдѣ  $l$  — длина,  $a$  — толщина (высота),  $b$  — ширина разламываемаго бруска, а  $F$  — дѣйствующая сила, ивыраженное въ  $10^6 \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}^2}$  (= почти 1  $\frac{\text{кгр.}}{\text{см.}^2}$ ). Температура воздуха была выше 0°; размѣры опредѣлялись деревяннымъ штангенциркулемъ.

Т а б л и ц а (89).

Ледъ изъ туннеля <i>Hinterreisferner'a</i> . Длина призмы подъ угломъ въ 30° къ слоямъ и къ направленію дви- женія . . . . .	$t$	$T$	
Такой же кусокъ . . . . .	5 сек.	3·7	Изломъ не по слоямъ.
Призма изъ того же льда. Длина парал- лельна слоямъ; отчетливыя зерна, много пузырьковъ . . . . .	1 сек.	2·3	
Такой же кусокъ . . . . .	20 сек.	2·4	Разломъ поперу и по по- верхностямъ зеренъ.
Ледъ изъ <i>Hochjochferner'a</i> Длина призмы параллельна поверхности и перпен- дикулярна длинѣ ледника . . . . .	4 сек.	3·6	Разломъ по серединѣ, совершенно ровный.
Тотъ же ледъ. Кусокъ, параллельный поверхности и длинѣ ледника . . .	6 сек.	3·7	Изломъ по поверхности зеренъ.
Такой же кусокъ . . . . .	—	между 3·7 и 3·9	
	—	между 4·5 и 4·7	

Полученныя величины — того же порядка, какъ предѣльныя напряженія при разрывѣ продольнымъ растяженіемъ, равныя отъ 7 до 3  $\frac{\text{кгр.}}{\text{см.}^2}$  (см. Hess, 78, p. 23).

(Окончаніе слѣдуетъ).



## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## О внутреннемъ треніи льда.

Б. П. Вейнберга.

ГЛАВА IV <sup>1)</sup>.

Теоретическое вычисленіе коэффиціента внутренняго тренія ледниковаго льда по быстротѣ движенія ледника.

§ 1. Обзоръ теорій движенія льда въ ледникахъ. Прежде, чѣмъ перейти къ вычисленію коэффиціента внутренняго тренія ледниковаго льда изъ быстроты его движенія согласно теоріи, которой я попытаюсь придать въ послѣдующемъ математическую форму, я сдѣлаю бѣглый обзоръ теорій, предлагавшихся въ прежнее время и существующихъ теперь. Общій упрекъ, который можно сдѣлать всѣмъ этимъ теоріямъ, — тотъ, что онѣ придаютъ обыкновенно исключительное значеніе одному какому нибудь явленію; между тѣмъ движеніе ледника представляется настолько сложнымъ процессомъ, что правильное физическое объясненіе всякаго обстоятельства, имѣющаго сюда отношеніе, не можетъ потерять свое значеніе, если даже на смѣну теоріи, дѣлавшей это явленіе краеугольнымъ камнемъ, явится другая.

Теоріи ледниковъ различаются

1) по тѣмъ силамъ, которыя принимаются за причину движенія льда,

2) по характеру движенія, который приписывается движенію льда,

3) по физическому объясненію того свойства льда, благодаря которому возможно его движеніе.

Что касается силъ, вызывающихъ движеніе льда, то нѣкоторыя прежнія теоріи <sup>2)</sup> обращались къ тѣмъ силамъ, которыя разви-

<sup>1)</sup> См. Ж. Ф. О. 38 (1), вып. 3, 4, 5. 1906.

<sup>2)</sup> Я опускаю имена авторовъ, такъ какъ эта краткая характеристика теорій не является историческимъ ихъ обзоромъ, какой можно найти, напр., у Гесса (78, p. 308—338).

ваются при замерзании воды вследствие увеличения объема. Теории эти одно время возродились в измененном виде, положив в свою основу движение путем роста зерен льда за счет окружающей их воды. В настоящее же время за причину движения обыкновенно принимают исключительно силу тяжести.

Относительно характера движения мнения одних авторов сводилось к тому, что лед движется по руслу ледника, как твердое тело, не изменяя своей формы; другие же противопоставляли этой теории «скольжения» теорию «течения», по которой перемещение льда аналогично перемещению воды по руслу реки. Первые же больше или меньше точные наблюдения решили спор безповоротно *против* первой теории: лед *не* перемещается, как не деформируемое твердое тело. Однако вопрос о скорости движения льда у самого дна ледника остается до сих пор невыясненными: можно сказать с уверенностью, что эта скорость—не нуль, как это показывает, между прочим, отшлифованность обнажающихся частей русла ледников, но непосредственных измерений этой скорости пока совершенно нет.

Таким образом в настоящее время является общепризнанным, что лед в ледниках течет под действием силы тяжести и подобно вязкой жидкости. Самую же возможность такого течения у твердого—в обычном смысле слова—тела, каким является лед, объясняли и объясняют различными способами.

Одни прибегали для объяснения «пластичности» льда к явлению понижения температуры плавления при повышении давления и к явлению режеляции; другие видели причину подвижности льда главным образом в зернистой его структуре, принимая, что плавление и смерзание происходят именно на поверхностях раздела зерен; третьи считали лишним прибегать к такой «мокрой» пластичности и допускали во льде такую же «сухую» пластичность, какую обнаруживают, напр., металлы при температурах, далеких от точки плавления; четвертые приписывали главную подвижность не самому льду, а тем прослойкам пыли, которые образуют так называемую «слоистость».

Спор между защитниками этих теорий (в котором я лично—на основании опытов, описанных во II главѣ, а также аналогичных—еще не законченных—опытов над кручением призм каменной соли—примкнулъ бы к числу приверженцев «сухого» внутреннего трения) представляет несомненно большой научный интерес, но для целей нашей работы достаточно признать самый

фактъ деформируемости льда, совершенно независимо отъ его физическаго объясненія. Численною характеристикою этой способности льда при опредѣленной температурѣ и при опредѣленной быстротѣ деформации является коэффициентъ внутренняго тренія, и отъ величины этого коэффициента должна зависѣть быстрота теченія льда по руслу.

Поэтому всякая теорія, которая объясняла бы явленія движенія ледниковъ (а не свойство пластичности льда) не только качественно, но и количественно,—а только такія теоріи заслуживаютъ названіе теорій,—должна связывать причину движенія льда—силу тяжести—съ результатомъ ея дѣйствія—движеніемъ—посредствомъ коэффициента внутренняго тренія.

Отъ этого общаго взгляда на теоріи, задававшіяся цѣлью главнымъ образомъ качественно объяснить движеніе ледниковъ, перейдемъ къ разбору тѣхъ изъ этихъ теорій, которыя, въ математической формѣ, старались обхватить это явленіе и съ количественной стороны.

§ 2. Математическія теоріи движенія ледниковъ. Первая математическая теорія была предложена въ 1888 Одэномъ (81), который разсмотрѣлъ вопросъ о теченіи несжимаемой вязкой жидкости по наклонному каналу, одинаковаго по всей длинѣ прямоугольнаго сѣченія и съ плоскими стѣнками, подъ вліяніемъ силы тяжести и постоянного давленія, произвольно распределеннаго по сѣченію. Предполагая коэффициентъ внутренняго тренія постояннымъ, а силы вѣшняго тренія пропорціональными скорости льда и его статическому давленію—«гляціостатическому давленію», какъ говорятъ теперь многіе авторы,—Одэнъ вывелъ общую формулу для скорости въ любой точкѣ канала. Эта формула оказалась настолько сложною, что авторъ ввелъ слѣдующія дополнительныя предположенія:

- 1) давленіе одинаково на всемъ поперечномъ сѣченіи,
- 2) треніе о боковыя стѣнки равно нулю.

Безъ послѣдняго ограниченія авторъ считаетъ невозможнымъ отнести рѣшеніе задачи къ ледникамъ, ибо, по его мнѣнію (l. c., p. 52), «дѣйствіемъ треній о боковыя морены можно вообще пренебречь». Но и при этихъ ограниченіяхъ общее рѣшеніе остается всетаки ввидѣ безконечнаго ряда, и авторъ для нахождения его суммы непосредственно интегрируетъ упрощенное основное уравненіе и получаетъ этимъ простымъ путемъ—совершенно незави-



симо отъ составляющаго главное содержаніе его работы общаго случая—слѣдующее рѣшеніе:

$$v = \frac{1}{2} h^2 P \left[ \frac{2}{s} + 1 - \left( \frac{z}{h} \right)^2 \right], \dots \dots \dots (90)$$

$$P = \frac{g\rho}{\eta} \left( \sin \alpha - \frac{1}{g\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \right), \dots \dots \dots (91)$$

$$s = \frac{f h^2}{\eta} g \rho \cos \alpha; \dots \dots \dots (92)$$

здѣсь  $v$ —скорость въ данной точкѣ, находящейся на глубинѣ  $z$  отъ поверхности,  $h$ —толщина слоя льда,  $\alpha$ —уголъ наклона русла,  $\rho$ —плотность льда,  $\eta$ —коэффициентъ внутренняго тренія льда,  $f$ —коэффициентъ вѣшняго тренія льда о дно,  $g$ —ускореніе силы тяжести, а  $p$ —давленіе въ сѣченіи, отстоящемъ на разстояніе  $x$  въ направленіи движенія отъ нѣкотораго начальнаго сѣченія.

Формула (90) очевидно представляетъ также рѣшеніе задачи для случая, когда ширина ледника бесконечно велика въ сравненіи съ толщиной льда.

Однако даже и это простое рѣшеніе авторъ долженъ былъ оставить безъ какихъ либо практическихъ приложений ввиду отсутствія нужныхъ наблюдательныхъ данныхъ.

Если Одень задался преимущественною цѣлью обинтегрировать основное дифференціальное уравненіе, то Де-Марки (59, 1897), наоборотъ, почти исключительно пользуется дифференціальными уравненіями и главныя стремленія направляетъ на примѣненіе теоріи къ дѣйствительнымъ ледникамъ.

Основныя уравненія Де-Марки пишетъ въ болѣе общемъ видѣ—независимо отъ формы русла, принимая въ расчетъ возможность измѣненій объема, вводя коэффициентъ внутренняго тренія, относящійся къ этимъ измѣненіямъ, и обращая вниманіе не только на нормальныя давленія вѣшнихъ силъ, но и на тангенціальныя напряженія. Начиная однако съ болѣе общихъ уравненій, авторъ, путемъ послѣдовательно вводимыхъ упрощеній (напр., предположеніемъ ничтожности коэффициента внутренняго тренія, относящагося къ измѣненіямъ объема, сравнительно съ коэффициентомъ внутренняго тренія, относящимся къ измѣненіямъ формы), приходитъ для поверхности ледника къ слѣдующему простому уравненію

$$\eta \left( 2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = - \rho g \sin \alpha; \dots \dots (93)$$

значенія буквъ здѣсь тѣ же, что въ (90), и оси координатъ направлены такъ же: ось  $x$ -овъ въ направленіи *движенія*, ось  $y$ -овъ—горизонтально, а ось  $z$ -овъ—внизъ, въ вертикальной плоскости, проходящей черезъ направленіе движенія.

Разсматривая данныя, собранныя въ книгѣ Гейма (Heim, Handbuch der Gletscherkunde, Stuttgart, 1881) и относящіяся къ различнымъ ледникамъ, Де-Марки пробуетъ вывести изъ наблюденій

значенія:  $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}$  и  $\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$ . Изъ этихъ производныхъ наибольшую оказалась третья, но полученныя ея значенія—между  $1.3 \cdot 10^{-11}$  и  $6 \cdot 10^{-11}$  при С. G. S. единицахъ—, Де-Марки справедливо считаетъ опредѣленными лишь очень грубо приближенно, такъ какъ они выведены изъ малочисленныхъ и мало точныхъ наблюденій, сдѣланныхъ въ трещинахъ трехъ ледниковъ; значенія же производныхъ  $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$  и  $\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}$  оказались порядка  $10^{-13}$  и порядка  $10^{-12}$ . Принявъ за

$\sin \alpha$  значенія между  $\frac{1}{200}$  и  $\frac{1}{40}$ , относящіяся къ наклону *поверхности* и при томъ поверхности *четвертого* ледника, Де-Марки вывелъ заключеніе, что  $\eta$  должно быть размѣровъ  $10^{11}$ — $10^{12}$ . Число это онъ нашелъ близкимъ къ значенію, полученному имъ изъ опытовъ Мак-Коннелля и Кидда—значенію (17) таблицы (21)—и заключающему въ себѣ, какъ указано на стр. 212, ошибку въ единицахъ, и отсюда заключилъ, что «движеніе поверхности ледника достаточно объясняется теоріею вязкаго движенія».

Изъ дальнѣйшихъ его разсужденій заслуживаетъ вниманія выведенная имъ для ледника любого профиля формула для средней скорости, совпадающая съ формулою, выведенною Одэномъ для ледника прямоугольнаго сѣченія, если сдѣлать тѣ же предположенія о силѣ вѣшняго тренія. Несмотря на то, что согласіе теоріи и опыта зависѣло у Де-Марки только отъ ошибки, нужно признать, что его работа, какъ и работа Одэна, заключаютъ въ себѣ совершенно правильныя основанія для построенія физической теоріи движенія ледниковъ,—основанія, представляющія собою дифференціальныя уравненія движенія вязкой жидкости,—и заслугою этихъ авторовъ является попытка приложить эти уравненія и къ такому матерьялу, какъ ледъ, столь отличному отъ обычныхъ жидкостей.

Не физическій, а лишь кинематическій характеръ носитъ теорія Финстервальдера (1897), детально изслѣдующая и объясняющая пѣлый рядъ подробностей и особенностей движенія льда въ ледникахъ.

Финстервальдеръ (82, р. 46—66) раздѣляетъ поверхность ледника на область питанія, гдѣ годовой приростъ его массы отъ выпавшихъ твердыхъ осадковъ больше годовой убыли отъ стаиванія, и на область таянія, гдѣ наблюдается противоположное соотношеніе, и находитъ, что каждому элементу первой области долженъ соответствовать элементъ второй области.

Въ самомъ дѣлѣ, частицы снѣга, выпавшія въ области питанія и не успѣвшія растаять, должны быть покрыты затѣмъ другими снѣжинками, должны пройти извѣстный путь подъ поверхностью и выйдя затѣмъ въ извѣстномъ мѣстѣ области таянія на поверхность, тамъ растаять. Въ стаціонарномъ ледникѣ путь движенія всѣхъ частицъ, выпадающимъ въ опредѣленномъ мѣстѣ, долженъ, если сдѣлать еще вполне естественное предположеніе о непрерывности движенія, быть одинаковымъ и, слѣд., каждая трубка линій тока должна вырѣзать опредѣленные соответственные элементы на поверхности питанія и на поверхности стаиванія. Называя чрезъ  $dF$  и  $df$  величину этихъ соответственныхъ элементовъ, чрезъ  $V$  и  $v$  — среднюю годовую скорость движенія частицы льда вблизи этихъ элементовъ, чрезъ  $\Phi$  и  $\phi$  — углы, образуемые съ этими элементами направлениемъ движенія, чрезъ  $A$  — годовой приростъ на элементѣ  $dF$ , измѣренный по нормали къ нему, а чрезъ  $a$  — годовую убыль съ элемента  $df$ , измѣренную тоже по нормали къ нему, то принципъ сохраненія вещества по отношенію къ количеству снѣга, прибавившагося за годъ на элементѣ  $dF$ , перемѣщавшагося внутри ледника и затѣмъ стаявшаго — тоже въ годъ — на элементѣ  $df$ , выразится слѣдующими уравненіями:

$$A \cdot dF = V \sin \Phi \cdot dF = v \sin \phi \cdot df = a \cdot df \dots (94)$$

Это уравненіе даетъ драгоцѣнную для изслѣдователей ледниковъ возможность по быстротѣ перемѣщенія камней, положенныхъ на поверхность льда, или стержней, воткнутыхъ въ буровую скважину, и по величинѣ прироста или стаиванія <sup>1)</sup> опредѣлить уголъ входа и выхода линій тока по отношенію къ поверхности ледника.

Для опредѣленія дальнѣйшаго пути линій тока внутри ледника Финстервальдеръ прибѣгаетъ къ дополнительнымъ допущеніямъ, а именно онъ принимаетъ, что

<sup>1)</sup> Замѣчу, что —, вѣроятно, для простоты — Финстервальдеръ, Блюмке и Гессъ принимаютъ скорость перемѣщенія камней въ горизонтальной плоскости за скорость движенія частицъ льда, тогда какъ отношеніе этихъ величинъ равно косинусу угла линій тока съ горизонтомъ.



1) путь частицы, находившейся въ нѣкоторый моментъ на одной вертикали съ другою частицею и подъ нею, лежитъ на всемъ своемъ протяженіи подъ путемъ этой второй частицы; другими словами, проекціи путей такихъ двухъ частицъ на горизонтальную плоскость совпадаютъ другъ съ другомъ, а также съ проекціею пути камня, который лежалъ бы на поверхности ледника на одной вертикали, съ этими частицами;

2) отношеніе поперечныхъ сѣченій трубки тока, обратно пропорціональное отношенію скоростей льда въ этихъ сѣченіяхъ трубки, обратно пропорціонально также среднимъ скоростямъ на протяженіи поперечнаго сѣченія всего ледника, т. е., если черезъ  $v_m$  обозначить среднія скорости:

$$dF_1 : dF_2 = v_2 : v_1 = (v_m)_2 : (v_m)_1 \dots \dots \dots (95)$$

Примѣненіе этихъ принциповъ — съ нѣкоторыми видоизмѣненіями для практическаго осуществленія — позволило Блюмке и Гессу на основаніи ихъ многолѣтнихъ измѣреній быстроты перемѣщенія камней и быстроты стаиванія на ледникѣ Гинтерейсъ реконструировать форму поперечныхъ сѣченій его и получить такимъ образомъ представленіе о формѣ его русла.

Такому чисто кинематическому разсмотрѣнію движенія льда въ ледникѣ Блюмке и Гессъ попробовали, если не придать характеръ строго физической теоріи, то хотя бы подвести его подъ типъ тѣхъ отчасти теоретическихъ, отчасти экспериментальныхъ формулъ, какими пользуются современная гидродинамика при изслѣдованіи теченія воды въ рѣкахъ каналахъ и трубахъ, гдѣ главную роль играютъ вихревыя движенія воды. Блюмке и Гессъ попробовали выразить (83, р. 65) *вычисленные* ими на основаніи этихъ реконструкцій среднія скорости формулою Эйтельвейна:

$$v_m = k \sqrt{\frac{q}{u} \sin \alpha}, \dots \dots \dots (96)$$

гдѣ  $k$  — нѣкоторый коэффициентъ, зависящій отъ характера ложа и отъ скорости теченія,  $q$  — площадь поперечнаго сѣченія, а  $u$  — длина омываемаго периметра. Для величины  $k$  они получили значенія, которыя они считаютъ укладывающимися въ формулу

$$k = (4.41 + 0.122 v_m) \frac{1}{\text{метр}^{\frac{1}{2}} \text{годъ}}, \dots \dots \dots (97)$$

если выражать скорость въ метрахъ за годъ, но сами указываютъ,

что эта формула только въ извѣстныхъ довольно узкихъ предѣлахъ скорости даетъ подходящія значенія.

Къ теоріи Финстервальдера примыкаетъ также попытка Гесса (63) опредѣлить по вычисленнымъ имъ и Блюмке (83) значеніямъ средней скорости всего сѣченія, средней скорости у дна и средней глубины для ледника Гинтерейсъ коэффициентъ внутренняго тренія льда. Принявъ сначала за величину этого коэффициента по Мак-Коннелю  $a \cdot 10^{11}$ , гдѣ  $a$  между 1 и 10, Гессъ силу, оказываемую внутреннимъ треніемъ въ прямоугольной массѣ льда такой же толщины, какъ средняя глубина ледника Гинтерейсъ, при разности скоростей *вверху* и *внизу*, равной разности упомянутыхъ среднихъ скоростей *всего сѣченія* и у дна, сравниваетъ съ вѣсомъ этой массы и находитъ для коэффициента *внѣшняго* тренія ничтожно малую величину, которую онъ считаетъ «практически невозможною». Сравнивая же съ вѣсомъ этой массы силу, вычисленную по *экстраполированнымъ* по его наблюденіямъ для времени дѣйствія силы въ 1 годъ значеніямъ коэффициента внутренняго тренія смѣсей *снѣга съ пескомъ*, а именно  $1.3 \cdot 10^{16}$  и  $3 \cdot 10^{17}$  и получивъ, въ этомъ случаѣ, для коэффициента тренія между льдомъ и скалами значенія въ предѣлахъ 0.2 и 4.8, Гессъ считаетъ, что за предѣлы значеній  $\eta$ , относящихся къ медленно движущимся ледникамъ, слѣдуетъ принять  $10^{16}$ — $10^{17}$ .

Попытка Блюмке и Гесса примѣнить формулы гидродинамики и попытка Гесса исходить при выводѣ порядка коэффициента внутренняго тренія льда изъ болѣе или менѣе вѣроятныхъ значеній коэффициента внѣшняго тренія между льдомъ и русломъ — попытки, основанныя къ тому же на полученныхъ косвеннымъ путемъ характеристикахъ движенія Гинтерейсфернера, — во всякомъ случаѣ далеко уступаютъ по своей обоснованности теоріямъ Одэна и Де-Марки. Поэтому мы попробуемъ въ дальнѣйшемъ слѣдовать, какъ стремленію Одэна обинтегрировать основныя дифференціальныя уравненія движенія льда, такъ и стремленіямъ Де-Марки сдѣлать результаты приложимыми къ дѣйствительнымъ ледникамъ.

§ 3. Движеніе тяжелой несжимаемой вязкой и не скользящей жидкости по наклонному каналу со скоростями ниже критической. Для теоріи ледниковъ весьма существенно рѣшеніе вопроса о теченіи вязкой жидкости по наклонному каналу. Къ сожалѣнію, многочисленныя работы, касающіяся теченія жидкостей, являются неприложимыми въ этомъ случаѣ, такъ какъ всѣ онѣ трактуютъ не

идеальный случай настолько медленнаго движенія, чтобы возникновеніе вихревыхъ движеній было невозможно, а стараются возможно ближе подойти къ дѣйствительному движенію воды въ каналахъ и рѣкахъ, гдѣ первенствующее значеніе имѣютъ именно вихревыя движенія, такъ какъ скорость движенія превышаетъ такъ называемую «критическую» скорость. Единственною работою, относящеюся къ интересующему насъ случаю, нужно считать разобранную въ § 2 работу Одэна.

Вопросъ о теченіи вязкой жидкости по *каналу* можетъ однако быть поставленъ въ связь съ вопросомъ о теченіи по *трубѣ*, разработаннымъ теоретически для цѣлаго ряда сѣченій.

Предположимъ, что взята труба, имѣющая призматическую или цилиндрическую форму и наклоненная подъ угломъ  $\alpha$  къ горизонту, что длина ея чрезвычайно велика по сравненію съ поперечными размѣрами, что теченіе въ ней происходитъ исключительно подъ дѣйствіемъ силы тяжести, что коэффициентъ внѣшняго тренія безконечно великъ въ сравненіи съ коэффициентомъ внутренняго тренія и что движеніе уже установилось и происходитъ со скоростями, меньшими критической.

Въ такомъ случаѣ скорость  $v$  въ точкѣ  $x y z$ , если ось  $x$ -овъ направлена параллельно образующимъ трубы, будетъ функціею, удовлетворяющею уравненію:

$$-\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho g \sin \alpha \quad (98)$$

при условіи

$$v = 0 \quad (99)$$

во всѣхъ точкахъ поверхности трубы.

Положимъ, что контуръ  $ABCD$  (черт. 9—см. стр. 338) сѣченія трубы имѣетъ одну или нѣсколько осей симметріи; примемъ за ось  $y$ -овъ одну изъ этихъ осей, а за ось  $z$ -овъ, въ случаѣ существованія второй оси симметріи, перпендикулярной къ первой, — эту вторую ось и повернемъ трубу такъ, чтобы ось  $y$ -овъ была горизонтальною.

Вслѣдствіе симметріи относительно оси  $y$ -овъ будемъ имѣть

$$v(x, y, z) = v(x, y, -z), \quad (100)$$

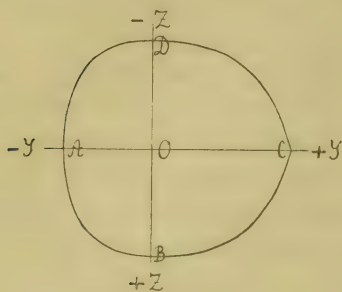
т. е.  $v$  будетъ четною функціею отъ  $z$  и, слѣд.,

$$\left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (101)$$



Такъ какъ сила внутренняго тренія, дѣйствующая на какую нибудь площадку  $dx dy$ , выражается чрезъ  $-\eta \frac{\partial v}{\partial z} dx dy$ , то изъ (100) очевидно, что эта сила будетъ равна нулю для всѣхъ элементовъ плоскости, заключающей въ себѣ ось трубы и ось  $y$ —овъ, т. е. плоскости  $z=0$ .

Такимъ образомъ жидкость въ верхней части трубы, соответствующей половинѣ  $ADCO$  сѣченія, никакого вліянія на движеніе жидкости въ нижней части трубы, соответствующей половинѣ  $ABCO$  сѣченія, не имѣетъ, и, слѣд., замѣна въ верхней половинѣ текущей жидкости неподвижнымъ матерьяломъ, коэффициентъ внѣшняго тренія котораго о жидкость будетъ ничтожно малъ въ сравненіи съ коэффициентомъ внутренняго тренія жидкости, не внесетъ никакихъ измѣненій въ теченіе жидкости по нижней половинѣ трубы—, иными словами, по каналу, имѣющему про-



Черт. 9.

филь русла  $ABC$  и заполненному до уровня  $AOC$  жидкостью.

Отсюда получаемъ такую теорему:

Если скорости всѣхъ точекъ тяжелой несжимаемой вязкой жидкости, текущей подъ вліяніемъ силы тяжести по каналу съ прямолинейными и наклонными подъ угломъ  $\alpha$  къ горизонту образующими и съ одинаковымъ профилемъ по всей длинѣ, меньше критической, то эти скорости равны скоростямъ соответствующихъ точекъ той же жидкости, текущей подъ вліяніемъ силы тяжести по трубѣ, образующія которой прямолинейны и наклонены къ горизонту подъ тѣмъ же угломъ, а контуръ сѣченія которой одинаковъ по всей длинѣ и получается, если къ профилю нашего канала приложимъ по линіи, представляющей уровень свободной поверхности жидкости, зеркальное изображеніе этого профиля <sup>1)</sup>.

Справедливость этой теоремы видна также изъ совпаденія съ

<sup>1)</sup> По замѣчанію Ф. Н. Шведова, которое навело меня на эту теорему, мы ничего не измѣнили бы въ распредѣленія скоростей въ ледникѣ, если бы прикрыли его сверху такимъ же ледникомъ,—при условіи, что измѣненіе давленія не играетъ роли.

уравненіями (98) (99) и (101) условій, которымъ должно подчиняться теченіе жидкости по такому каналу, а именно:

$$-\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho g \sin \alpha \quad | \text{ AOCB } |, \dots \quad (102)$$

$$v = 0 \quad | \text{ ABC } |, \dots \quad (103)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad | \text{ AOC } | \dots \quad (104)$$

Между прямыми | | здѣсь указаны тѣ части пространства, гдѣ должно быть выполнено то или другое условіе.

Преимущества же задачи о трубѣ сравнительно съ задачею о каналѣ заключаются, съ математической стороны, въ томъ, что поверхностныя условія въ случаѣ трубы одинаковы на протяженіи всей поверхности жидкости, а въ случаѣ канала они различны для свободной поверхности и для поверхности соприкосновенія со стѣнками. При различіи же этихъ условій на различныхъ частяхъ поверхности задача интегрированія уравненія (102) почти не разработана.

Задача о теченіи по трубѣ, весьма близкая съ математической стороны къ задачѣ Сэнъ-Венана о крученіи однородной изотропной призмы, является рѣшенною для всякаго контура, уравненіе котораго будетъ:

$$\alpha_0 = \alpha_1 y z + \alpha_2 (y^2 - z^2) + \alpha_3 (y^3 - 3 y z^2) + \alpha'_3 (z^3 - 3 y^2 z) + \\ + \alpha_4 (y^4 - 6 y^2 z^2 + z^4) + \alpha'_4 y z (y^2 - z^2) + \dots \quad (105)$$

какъ это видно изъ работы Греча (80), детально разсмотрѣвшаго этотъ вопросъ.

Отсюда слѣдуетъ, что задача о теченіи по каналу является также рѣшенною для всѣхъ профилей, которые получаютъ разсѣченіемъ пополамъ любой кривой, выражаемой этимъ уравненіемъ, одною изъ осей симметріи.

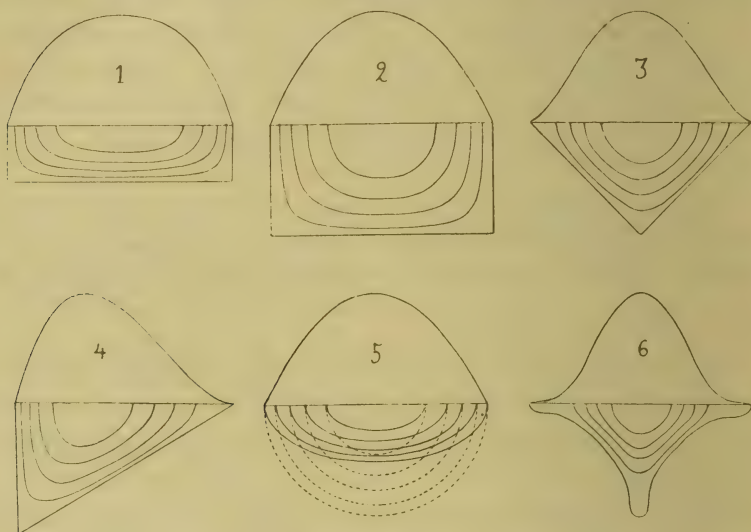
Отсылая за формулами, сюда относящимися, къ работѣ Греча, мы укажемъ лишь, что распредѣленіе скоростей можно, между прочимъ, найти для профилей слѣдующаго вида:

- 1) горизонтальная прямая и двѣ вертикальныхъ,
- 2) двѣ прямыхъ, наклоненныхъ подъ угломъ въ  $45^\circ$  къ горизонту,
- 3) вертикальная прямая и прямая подъ угломъ въ  $30^\circ$  къ горизонту,
- 4) полуокружность,
- 5) полуэллипсъ.

На черт. 10 вычерчено распределение скоростей для этих профилей, а именно нанесены линии, соединяющія точки, въ которыхъ скорость равна 0·2, 0·4, 0·6 и 0·8 максимальной скорости, принадлежащей частицамъ на оси канала. Рисунокъ № 6 соответствуетъ сѣченію, уравненіе котораго будетъ:

$$y^2 + z^2 - \frac{48}{49} \cdot \frac{16}{17} (y^4 - 6y^2z^2 + z^4) + \frac{12}{49} \cdot \frac{16}{17} (y^6 - 28y^4z^2 + 70y^2z^4 - 28y^2z^6 + z^8) = 1 - \frac{36}{49} \cdot \frac{16}{17} \dots \dots \dots (106)$$

Замѣтимъ, что, вычертивъ систему линий равныхъ скоростей для какого нибудь профиля, мы тѣмъ самымъ рѣшаемъ задачу для



Черт. 10.

всякаго профиля, соответствующаго одной изъ этихъ линий. Дѣйствительно, скорость въ любой точкѣ канала, имѣющаго этотъ новый профиль, получается, если мы вычтемъ прежнюю скорость частицы жидкости въ этомъ профилѣ изъ скорости въ той же точкѣ при прежнемъ профилѣ, ибо такое вычитаніе будетъ равносильно представленію части жидкости между прежнимъ и новымъ профилемъ затвердѣвшею.

Кривыя, нанесенныя надъ профилями, изображаютъ распределение скоростей на свободной поверхности сѣченія, выраженныхъ тоже въ процентахъ максимальной скорости. Распределение это



аналогично съ распредѣленіемъ скоростей въ плоскости симметріи соответствующей трубы.

Законъ распредѣленія поверхностныхъ скоростей, для случая полуэллипсиса, не будетъ зависѣть отъ отношенія полуосей  $b$  и  $c$  (почему распредѣленіе при полуэллиптическомъ и полукругломъ профиляхъ нанесено мною на одинъ и тотъ же чертежъ № 5), какъ это показываетъ формула:

$$v = \frac{a b^2 c^2}{b^4 + c^4} \left( 1 - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} \right), \dots \dots \dots (107)$$

гдѣ

$$a = \frac{\rho g \sin \alpha^1}{2 \eta} \dots \dots \dots (108)$$

Дѣйствительно, при  $z=0$  имѣемъ изъ (107):

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{a b^2 c^2}{b^4 + c^4} \cdot \left( 1 - \frac{y^2}{b^2} \right) : \frac{a b^2 c^2}{b^4 + c^4} = 1 - \frac{y^2}{b^2} \dots \dots \dots (110)$$

Изъ высказанныхъ выше соображеній слѣдуетъ, что всякое новое рѣшеніе, найденное для достаточно медленнаго теченія вязкой жидкости по трубѣ, дастъ рѣшеніе для теченія жидкости по каналу новаго профиля.

§ 4. Теченіе льда по руслу ледника. Положимъ, что мы имѣемъ дѣло съ ледникомъ, движеніе котораго стаціонарно, т. е. такимъ, въ которомъ количество приходящаго къ языку за годъ льда равно количеству стаивающаго.

Предположимъ, что теченіе льда происходитъ аналогично теченію вязкой несжимаемой жидкости со скоростями ниже критической. Последнее добавленіе вполнѣ законно, если приложить къ теченію льда по трубѣ формулу Рейнольдса для критической скорости:

$$v = 26 \frac{\eta^2}{\rho d}, \dots \dots \dots (111)$$

то получаются для этой скорости значенія порядка скорости свѣта при радіусѣ трубы, близкой къ средней глубинѣ Гинтерейсфернера; труба же, въ которой при такомъ же наклонѣ получилась бы въ случаѣ вѣрности формулы (111) критическая скорость, оказывается

<sup>1)</sup> Въ случаѣ же, если кромѣ силы тяжести дѣйствуетъ градіентъ давленія

$$\frac{\partial p}{\partial x}, \text{ то } a = \frac{\rho g \sin \alpha - \frac{dp}{dx}}{2 \eta} \dots \dots \dots (109)$$

<sup>2)</sup> См. Grüneisen. Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt. 4, p. 153. 1905.

діаметра порядка діаметра землі. Такимъ образомъ возможность, «льдоворотовъ» можно считать вполне исключенною, а въ такомъ случаѣ въ каждой точкѣ внутри ледника должно быть удовлетворено уравненіе

$$-\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho g \sin \alpha - \frac{\partial p}{\partial x}, \dots \dots \dots (112)$$

гдѣ ось  $x$ -овъ совпадаетъ съ направлениемъ линій тока,  $\alpha$ —уголъ наклона *этихъ линій* къ горизонту, а  $p$ —давленіе.

На поверхности должно быть:

$$\frac{\partial v}{\partial N} = 0, \dots \dots \dots (113)$$

гдѣ  $N$ —направленіе нормали къ поверхности, а у дна должно быть:

$$f_e = f_i = -\eta \frac{\partial v}{\partial N}, \dots \dots \dots (114)$$

гдѣ  $f_e$ —сила вѣшняго тренія, а  $f_i$ —сила внутренняго тренія, приходящаяся на единицу поверхности дна.

Что касается силы  $f_e$ , то ввиду совершенной неизвѣстности законовъ, относящихся къ тренію льда, *имѣющаго температуру плавленія* (подъ тѣмъ давленіемъ, которое существуетъ въ данной точкѣ, — см. ниже § 5) мы можемъ лишь сказать, что

$$f_e = \varphi(p, v), \dots \dots \dots (115)$$

гдѣ  $\varphi$  есть нѣкоторая функція, возрастающая вмѣстѣ съ давленіемъ  $p$  и со скоростью  $v$  у дна. Въ качествѣ перваго приближенія можно *предположить*

$$f_e = \lambda p v_i = {}^1) \lambda \rho g H v_i, \dots \dots \dots (116)$$

гдѣ  $\lambda$ —будетъ коэффиціентъ вѣшняго тренія льда о русло, а  $H$ —толща льда. Уравненіе (116) соотвѣтствуетъ также предположеніямъ, положеннымъ Оденомъ въ основу его теоріи.

Съ другой стороны величина  $\frac{\partial v}{\partial N}$  является также совершенно неизвѣстною,—въ особенности, для дна ледника,—потому что пока существуютъ лишь разрозненныя и мало надежныя <sup>2)</sup>—въ трещинахъ—наблюденія надъ распределеніемъ скоростей по вертикали,

<sup>1)</sup> Если  $p$  есть только гляціостатическое давленіе.

<sup>2)</sup> См. Hess. 78, p. 147.

которые почти ничего не даютъ для опредѣленія скорости у дна. Если считать, что теченіе льда подчиняется тѣмъ же законамъ, какъ теченіе вязкой жидкости, то, такъ какъ для случая канала, имѣющаго плоское дно и достаточно широкаго сравнительно съ глубиною, — см. (90) — и для центральныхъ частей полуэллиптическаго канала, при любомъ отношеніи осей эллипса — см. (107) — законъ измѣненія скорости съ глубиною  $h$  близокъ къ выраженію

$$v_h - v_H = a(H^2 - h^2), \dots \dots \dots (117)$$

то можно, опять таки въ качествѣ перваго приближенія, принять <sup>1)</sup>

$$\left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_{h=H} = -2aH. \dots \dots \dots (120)$$

Изъ (114), (116) и (120) получаемъ

$$\lambda \rho g H v_f = 2aH, \dots \dots \dots (121)$$

<sup>1)</sup> Для эллипса находимъ

$$\frac{\partial v}{\partial N} = -2ab^2 z \sqrt{1 + \left(\frac{c^2 y}{b^2 z}\right)^2} \dots \dots \dots (118)$$

и значенія этого корня для центральныхъ частей незначительно отличаются отъ 1, какъ показываетъ таблица (119), дающая значеніе этого корня при различныхъ отношеніяхъ полуосей и на различномъ разстояніи  $y$  отъ середины дна.

Таблица (119).

$y =$	0.4 $b$ .	0.5 $b$ .	0.7 $b$ .	0.9 $b$ .
$c = 1.0 \ b$ .	1.048	1.155	1.499	2.294
$c = 0.8 \ b$ .	1.031	1.401	1.291	1.931
$c = 0.6 \ b$ .	1.018	1.050	1.173	1.582
$c = 0.3 \ b$ .	1.004	1.015	1.046	1.176
$c = 0.1 \ b$ .	1.000	1.002	1.005	1.021



откуда

$$v_f = \frac{2\tau a}{\lambda \rho g} = \text{Const.} \quad (122)$$

Такимъ образомъ въ качествѣ перваго приближенія можно принять, что скорость льда у дна во всѣхъ точкахъ русла одинакова. Такъ какъ, вычитая эту общую скорость изъ всѣхъ скоростей, мы ничего не мѣняемъ въ производныхъ отъ скорости по различнымъ направленіямъ, то ясно, что *относительныя* скорости различныхъ точекъ льда относительно точекъ, прикасающихся ко дну и имѣющихъ общую скорость  $v_f$ , не должны зависѣть отъ величины этой скорости и, слѣд., будутъ тѣми же, если  $v_f$  равно 0, т. е. если коэффициентъ вѣшняго тренія  $\lambda$  будетъ равенъ  $\infty$ . При такой точкѣ зрѣнія ледъ въ ледникѣ—въ случаѣ вѣрности уравненія (122)—одновременно скользитъ по руслу, какъ одно твердое тѣло, и деформируется при своемъ движеніи, какъ вязкая жидкость. Задача о теченіи льда по руслу совпадаетъ, слѣд., съ задачею о теченіи вязкой *нескользкой* жидкости по такому же каналу,—задачею, разсмотрѣнною въ предыдущемъ §. Въ случаѣ, если толщина слоя и форма русла приблизительно одинаковы на достаточномъ протяженіи ледника, можно считать

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (123)$$

и тогда уравненіе (102) совпадаетъ съ уравненіемъ (112). Поэтому, напр., каждый рисунокъ черт. 10 будетъ также представлять приблизительно распредѣленіе относительныхъ скоростей въ сѣченіяхъ ледниковъ, профиль дна которыхъ на большомъ протяженіи имѣетъ видъ, близкій къ одному изъ указанныхъ на чертежѣ.

Для провѣрки допустимости предположеній, сдѣланныхъ нами въ уравненіяхъ (116) и (120), а вмѣстѣ съ тѣмъ и самой теоріи теченія льда, какъ вязкой жидкости, — теоріи, кинематическое развитіе которой Финстервальдеромъ оправдывается во многихъ отношеніяхъ наблюденіями, необходимо было бы выбрать ледникъ, подчиняющійся слѣдующимъ условіямъ:

1. Профиль русла близокъ къ одному изъ тѣхъ, для которыхъ разрѣшима задача о теченіи жидкости.
2. Этотъ профиль сохраняетъ свою форму на протяженіи, большомъ въ сравненіи съ поперечными размѣрами ледника.

3. Наклонъ русла и толщина льда тоже мало измѣняются на этомъ протяженіи, т. е. эта часть должна включать границу области питанія и области таянія.

4. Движеніе льда стаціонарно.

На такомъ ледникѣ слѣдовало бы измѣрить скорости различныхъ точекъ на поверхности, внутри и у два и сравнить распределеніе разностей между скоростями на поверхности и внутри и скоростью на днѣ съ теоретическимъ распределеніемъ.

Такая провѣрка является пока недостижимымъ идеаломъ, такъ какъ по отношенію къ ледникамъ мы еще находимся въ положеніи, аналогичномъ тому, въ какомъ были метеорологи до изслѣдованія высокихъ слоевъ атмосферы: мы должны догадываться о томъ, что дѣлается *внутри* ледниковъ, по тому, что мы изучаемъ на ихъ поверхности. Первые систематическіе шаги въ направленіи изслѣдованія внутреннихъ слоевъ дѣлаютъ Блюмке и Гессъ <sup>5)</sup>, съ большимъ трудомъ опредѣлившіе хотя бы толщину льда въ различныхъ мѣстахъ одного сѣченія Гинтерейсфернера, которое отстоитъ на 2 километра отъ его конца, и измѣрившіе температуру на различной глубинѣ.

Поэтому для провѣрки сдѣланныхъ выше предположеній придется удовлетвориться данными, относящимися къ распределенію скоростей на *поверхности* ледниковъ и притомъ такихъ, которые, вѣроятно, не удовлетворяютъ ни одному изъ поставленныхъ условій. Говорю «вѣроятно», потому что и форма дна, и толщина слоя льда, и наклонъ русла остаются пока совершенно неизвѣстными. Тѣмъ не менѣе, въ среднихъ данныхъ, относящихся къ различнымъ ледникамъ, индивидуальныя особенности должны болѣе или менѣе сгладиться, и сопоставленіе результатовъ измѣреній скоростей на различныхъ ледникахъ можетъ позволить сдѣлать выводъ о большей или меньшей вѣроятности нашихъ основныхъ предположеній. Такое сопоставленіе даетъ таблица (124). Въ ней даны для различныхъ ледниковъ скорости движенія  $v$ , выраженные въ процентахъ наибольшей скорости (по серединѣ), въ различныхъ точкахъ поверхности, разстоянія которыхъ  $d$  отъ середины даны въ процентахъ разстоянія отъ середины до края. Эти данныя сняты мною съ диаграммъ, составленныхъ д-ромъ Г. Гессомъ <sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> См. 83 и рядъ послѣдующихъ работъ тѣхъ же авторовъ,

<sup>6)</sup> Приношу ему искреннюю благодарность за предоставленіе этихъ диаграммъ въ мое распоряженіе. Вмѣстѣ съ тѣмъ считаю долгомъ поблагодарить какъ его, такъ и д-ра А. Блюмке за тотъ интересъ и то содѣйствіе, съ кажими они отнеслись на Гинтерейсфернеръ къ моимъ опытамъ.

Т а б л и ц а (124).

<i>d</i>		около 20.		около 40.		около 60.		около 80.		около 90.		== 100
Ледникъ <sup>7)</sup> .		<i>d</i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>v</i>	<i>d</i>	<i>v</i>	<i>v</i>
I	Unteraar . . . . .	25	97	—	—	{ 52·5 70 79	89·5	79	69·5	95·5	8	3·5—6
II	„ . . . . .	—	—	40	93	58·5	79	77·5	55	91	17	2 — 9
III	Hüfi . . . . .	25	99	—	—	55	83	—	—	92·5	36	29
IV	Hochjoch . . . . .	{ 16 28·5	98 93·5	{ 37 48	89 83	60	81·5	{ 71 83·5	75·5	—	—	17
V	Vernagt . . . . .	22	98	49	93·5	—	—	72·5	32	—	—	20 — 40
VI	Guslar . . . . .	30	92·5	—	—	58	69	76	75	93	33	26·5—31
VII	Gepatsch . . . . .	27·5	95	—	—	52	66	81	28·5	—	—	9 — 22
VIII	„ . . . . .	—	—	—	—	56·5	80·5	—	—	86·5	51	35 — 41
IX	Mika . . . . .	20	95	40	79	64	55	—	—	86·5	25	5 — 15
X	„ . . . . .	—	—	48	93	65	83	81	59	—	—	6·5—35
XI	Suotas . . . . .	20	91	—	—	50·5	87·5	{ 71 82	45 25	—	—	4 — 17
XII	Hinterreis. . . . .	29·7	96·8	46·0	95·9	58·2	91·1	77·8	80·8	88·9	55·4	24·8
XIII	Glacier de Rhône . . . . .	{ 14 28	{ 97·5 93·5	43	84	57·5	66	{ 71·5 82·5	44 13	—	—	1·5—8
XIV	„ „ „ . . . . .	16	98·5	{ 32 48	95 89	64	80	80	61	96	18	10
XV	Mer de Glace, Echelles . . . . .	16	99	{ 31 50	93·5 86	66·5	78·5	83	57	{ 91 96	32 13	3 — 9
XVI	„ „ „ Montanvert. . . . .	25	99·5	—	—	61	94·5	82	61·5	—	—	12 — 35
XVII	„ „ „ „ . . . . .	29	98·5	—	—	59	89	82	68·5	94	51	35 — 45
XVIII	„ „ „ Mauvais Pas. . . . .	—	—	45	97·5	62	87·5	87	40	—	—	10 — 27

<sup>7)</sup> Unteraar исследованъ Agassiz, Hüfi—Heim, Gepatsch—Korsch, Mika и Suotas—Hamburg, a Hochjoch, Vernagt, Guslar и Hinterreis—Blümcke и Hess,



Данныя эти были сгруппированы Гессомъ на трехъ діаграммахъ, одна изъ которыхъ относилась къ пологимъ ледникамъ, другая—къ измѣреніямъ надъ 8 рядами камней, положенными поперекъ Гинтерейсфернера, и третья—къ крутымъ ледникамъ. Эти три группы отдѣлены въ таблицѣ (124) поперечными чертами, причемъ для Гинтерейсфернера взято среднее изъ всѣхъ 8 рядовъ камней соответственно тому, что Гессъ соединялъ вмѣстѣ всѣ данныя, относящіяся къ одному и тому же леднику или, по крайней мѣрѣ, къ правой или къ лѣвой половинѣ одного ледника. Исключеніе сдѣлано Гессомъ лишь для *Mer de Glace*,—вѣроятно ввиду различія условій теченій до ледопада и послѣ него.

Въ послѣднемъ столбцѣ приведены значенія скорости у берега, причемъ въ большинствѣ случаевъ эти значенія получены не изъ опыта, а графическою экстраполяціею—плавнымъ продолженіемъ до берега линій, выражающихъ распределеніе скоростей и обнаруживавшихъ зачастую крайне неправильный ходъ вслѣдствіе наличности большихъ погрѣшностей наблюденій. Такое продолженіе можно сдѣлать весьма различно, и главное различіе заключается въ томъ, опускать ли эту линію безъ перегиба или съ перегибомъ, т. е. предполагая градиентъ убыванія скорости сохраняющимъ свою величину или даже возрастающимъ (по абсолютной величинѣ) или же предполагая его уменьшающимся. Большинство кривыхъ доведенъ Гессомъ до берега первымъ способомъ, хотя онъ самъ, разбирая измѣненія скорости на ледникахъ отъ середины къ краю, обратилъ вниманіе на обычность существованія перегиба <sup>8)</sup>.

Поэтому я довелъ эти кривыя до края двояко: не только безъ перегиба, но и съ нѣкоторымъ перегибомъ, и такимъ образомъ получилъ два ряда, значеній для  $v$ , большихъ и меньшихъ, — помѣщенныхъ въ столбцѣ для  $d = 100$ . Замѣчу, что и тамъ, гдѣ дано одно число являющееся результатомъ непосредственнаго измѣренія, оно также заслуживаетъ мало довѣрія, такъ какъ непосредственное измѣреніе скорости у берега въ сущности неосуществимо, вслѣдствіе того, что многія линіи тока въ области питанія исходятъ изъ береговъ, а въ области таянія упираются въ берегъ подъ нѣкоторымъ угломъ, тѣмъ большимъ, чѣмъ ближе мы къ концу ледника <sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> Die Wendepunkte in der Kurve der durchbogenen Steinlinie sind eine so allgemeine Eigenschaft, dass der Gedanke, die Konchoidenform der Kurve sei durch die Eigentümlichkeiten des Gletscherbettes bedingt, nicht direkt abzuweisen ist (78, p. 124).

<sup>9)</sup> Das Stranden der Bewegungslinien zeigt aber des weiteren, dass die

Соотвѣтственно нашей точкѣ зрѣнія мы должны взять для каждаго ледника разность скоростей на поверхности и скорости у дна. Эту послѣднюю пытались оцѣнить для Гинтерейсфернера Блюмке и Гессъ при ихъ реконструкціи профилей и получили значенія (83, р. 64) въ 67—93% средней скорости на поверхности, причемъ скорость возрастала отъ краевъ дна къ серединѣ. Впослѣдствіи однако они измѣнили свой взглядъ и, сопоставляя среднія скорости во всемъ сѣченіи, полученные ими на основаніи промѣровъ толщи льда путемъ буренія, со средними значеніями скорости на поверхности, приняли за скорость у дна 26% поверхностной (78, 177) въ предположеніи равномѣрнаго убыванія скорости и отъ  $\frac{1}{5}$  до  $\frac{1}{4}$  поверхностной скорости (84) въ предположеніи, что законъ убыванія скорости внизъ аналогиченъ закону убыванія поверхностной скорости къ краямъ. Такія различія въ оцѣнкѣ величинъ скорости у дна при довольно близкомъ соотвѣтствіи вѣроятнаго профиля, вычисленнаго при предположеніи большихъ скоростей у дна, съ профилемъ, полученнымъ путемъ буренія, показываютъ на шаткость способа эквивалентнаго изображенія профилей, выражаемаго уравненіемъ (95). Это обстоятельство въ значительной мѣрѣ уменьшаетъ примѣнимость теоріи Финстервальдера для опредѣленія движенія внутри ледника по движенію на поверхности, по крайней мѣрѣ, въ неизмѣненномъ ея видѣ <sup>10)</sup>.

Такъ какъ по уравненію (122) скорость у всѣхъ точекъ дна одинакова, то можно приближенно считать ее равною скорости у берега и вычесть эту послѣднюю изъ скоростей другихъ точекъ поверхности. Выражая затѣмъ всѣ такія разности для таблицы (124) въ процентахъ наибольшей относительной скорости, т. е. разности наибольшей скорости и скорости у берега, получаемъ таблицу (125), гдѣ въ тѣхъ случаяхъ, когда одному  $d$  соотвѣтствуютъ два значенія  $v$ , большее вычислено по меньшему значенію скорости у берега (кривая безъ перегиба), а меньшее—по большему (съ перегибомъ).

---

Messung der eigentlichen Randgeschwindigkeit, also der Verschiebung, welche Randpunkte des Eises in gewissen Zeiträumen erfahren, praktisch unmöglich ist. Bleibt man ganz am Rande, so werden immer andere Bewegungslinien als die ursprünglichen in den Kreis der Beobachtung gezogen; geht man vom Rande etwas ab, so hat man schliesslich die Geschwindigkeit, mit der das Eis gegen den Rand hin bewegt ist, aber nicht die eigentliche Randgeschwindigkeit (Hess, 78, p. 138).

<sup>10)</sup> Можно, напр., попробовать примѣнить параболическій законъ убыванія скорости.

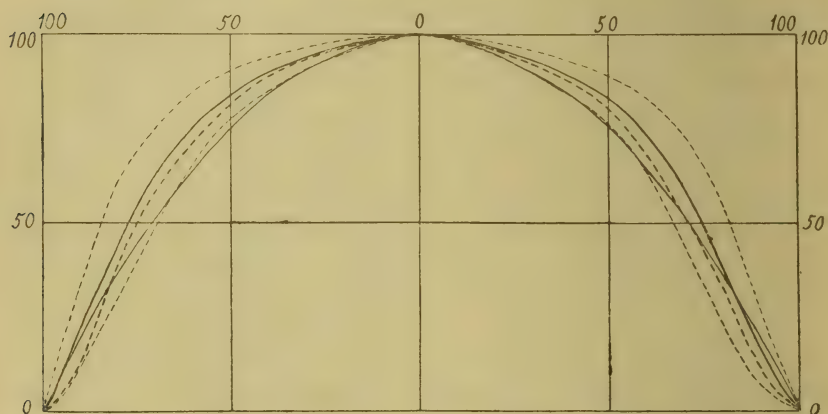
ТАБЛИЦА (125).

$d =$	ОКОЛО 20.		ОКОЛО 40.		ОКОЛО 60.		ОКОЛО 80.		ОКОЛО 90.	
Ледники.	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$	$v$	$d$	$v$
I. Unteraar. . .	25	$\begin{matrix} < 96.9 \\ < 96.9 \end{matrix}$	—	—	$\begin{matrix} 52.5 \\ 70 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 89.1 \\ < 88.8 \\ < 78.2 \\ < 77.7 \end{matrix}$	79	$\begin{matrix} < 68.4 \\ < 67.5 \end{matrix}$	95.5	$\begin{matrix} < 4.7 \\ < 2.1 \end{matrix}$
II. „ . . .	—	—	40	$\begin{matrix} < 92.9 \\ < 92.3 \end{matrix}$	58.5	$\begin{matrix} < 67.3 \\ < 64.8 \end{matrix}$	77.5	$\begin{matrix} < 54.1 \\ < 50.6 \end{matrix}$	91	$\begin{matrix} < 15.3 \\ < 8.8 \end{matrix}$
III. Hüfl. . . . .	25	98.6	—	—	55	76.0	—	—	92.5	9.9
IV. Hochjoch. . .	$\begin{matrix} 16 \\ 28.5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 97.6 \\ 92.2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 37 \\ 48 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 86.8 \\ 79.5 \end{matrix}$	60	77.7	$\begin{matrix} 71 \\ 83.5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 70.5 \\ 18.1 \end{matrix}$	—	—
V. Vernagt. . . .	22	$\begin{matrix} < 96.1 \\ < 96.7 \end{matrix}$	49	$\begin{matrix} < 90.7 \\ < 89.2 \end{matrix}$	—	—	72.5	$\begin{matrix} < 64.3 \\ < 58.3 \end{matrix}$	88	$\begin{matrix} < 28.6 \\ < 16.7 \end{matrix}$
VI. Guslar. . . . .	30	$\begin{matrix} < 89.8 \\ < 89.1 \end{matrix}$	—	—	58	$\begin{matrix} < 57.8 \\ < 55.1 \end{matrix}$	76	$\begin{matrix} < 32.0 \\ < 27.5 \end{matrix}$	93	$\begin{matrix} < 8.8 \\ < 2.9 \end{matrix}$
VII. Gepatsch. . .	27.5	$\begin{matrix} < 94.5 \\ < 93.6 \end{matrix}$	—	—	52	$\begin{matrix} < 62.6 \\ < 56.4 \end{matrix}$	81	$\begin{matrix} < 21.4 \\ < 8.3 \end{matrix}$	—	—
VIII. „ . . . .	—	—	—	—	56.5	$\begin{matrix} < 70.0 \\ < 66.9 \end{matrix}$	—	—	86.5	$\begin{matrix} < 24.6 \\ < 16.9 \end{matrix}$
IX. Mika. . . . .	20	$\begin{matrix} < 94.7 \\ < 94.1 \end{matrix}$	40	$\begin{matrix} < 77.9 \\ < 75.3 \end{matrix}$	64	$\begin{matrix} < 52.6 \\ < 47.1 \end{matrix}$	—	—	86.5	$\begin{matrix} < 21.1 \\ < 11.8 \end{matrix}$
X. „ . . . .	—	—	48	$\begin{matrix} < 92.5 \\ < 89.2 \end{matrix}$	65	$\begin{matrix} < 81.8 \\ < 73.8 \end{matrix}$	81	$\begin{matrix} < 56.1 \\ < 36.9 \end{matrix}$	—	—
XI. Snotas. . . .	20	$\begin{matrix} < 90.6 \\ < 89.2 \end{matrix}$	—	—	50.5	$\begin{matrix} < 87.0 \\ < 84.9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 71 \\ 82 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 42.7 \\ < 33.7 \\ < 21.9 \\ < 9.6 \end{matrix}$	—	—
XII. Hintereis. .	29.7	95.7	46.0	94.6	58.2	88.2	77.8	74.5	88.9	40.7
XIII. Glacier de Rhône . . .	$\begin{matrix} 14 \\ 28 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 97.4 \\ < 97.3 \\ < 93.4 \\ < 92.9 \end{matrix}$	43	$\begin{matrix} < 83.8 \\ < 82.6 \end{matrix}$	57.5	$\begin{matrix} < 65.5 \\ < 63.0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 71.5 \\ 82.5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 43.1 \\ < 39.1 \\ < 11.7 \\ < 5.4 \end{matrix}$	—	—
XIV. „ . . . .	16	98.3	$\begin{matrix} 32 \\ 48 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94.4 \\ 87.8 \end{matrix}$	64	77.8	80	56.7	96	8.9
XV. Mer de Glace .	16	$\begin{matrix} < 99.0 \\ < 98.9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 31 \\ 50 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 93.3 \\ < 92.9 \\ < 85.6 \\ < 84.6 \end{matrix}$	66.5	$\begin{matrix} < 77.8 \\ < 76.4 \end{matrix}$	83	$\begin{matrix} < 55.7 \\ < 52.7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 91 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} < 29.9 \\ < 25.3 \\ < 10.3 \\ < 4.4 \end{matrix}$
XVI. „ . . . .	25	$\begin{matrix} < 99.4 \\ < 99.2 \end{matrix}$	—	—	61	$\begin{matrix} < 93.7 \\ < 91.5 \end{matrix}$	82	$\begin{matrix} < 56.3 \\ < 40.8 \end{matrix}$	—	—
XVII. „ . . . .	29	$\begin{matrix} < 97.7 \\ < 97.3 \end{matrix}$	—	—	59	$\begin{matrix} < 86.1 \\ < 80.0 \end{matrix}$	82	$\begin{matrix} < 51.5 \\ < 42.7 \end{matrix}$	94	$\begin{matrix} < 24.6 \\ < 10.9 \end{matrix}$
XVIII. „ . . . .	—	—	45	$\begin{matrix} < 97.2 \\ < 96.6 \end{matrix}$	62	$\begin{matrix} < 86.1 \\ < 82.9 \end{matrix}$	87	$\begin{matrix} < 33.3 \\ < 17.8 \end{matrix}$	—	—
8 ПОЛОГИХЪ ЛЕДНИКОВЪ.	23.8	$\begin{matrix} < 94.7 \\ < 94.2 \end{matrix}$	43.7	$\begin{matrix} < 86.8 \\ < 85.4 \end{matrix}$	58.4	$\begin{matrix} < 72.7 \\ < 69.9 \end{matrix}$	77.5	$\begin{matrix} < 45.0 \\ < 38.1 \end{matrix}$	90.4	$\begin{matrix} < 14.3 \\ < 9.9 \end{matrix}$
Всѣ 11 ледниковъ.	23.3	$\begin{matrix} < 95.8 \\ < 92.5 \\ < 95.5 \\ < 92.7 \end{matrix}$	42.6	$\begin{matrix} < 88.3 \\ < 87.4 \\ < 87.4 \\ < 84.7 \end{matrix}$	59.5	$\begin{matrix} < 76.4 \\ < 92.2 \\ < 73.8 \\ < 10.0 \end{matrix}$	78.9	$\begin{matrix} < 46.2 \\ < 16.2 \\ < 39.5 \\ < 71.7 \end{matrix}$	91.6	$\begin{matrix} < 19.0 \\ < 9.3 \\ < 13.3 \\ < 7.7 \end{matrix}$



Изъ данныхъ таблицы (125) взяты мною среднія для однихъ пологихъ ледниковъ и для всѣхъ ледниковъ, причемъ, кромѣ среднихъ значеній  $\bar{d}$  и  $v$ , вычислены также среднія отклоненія отдѣльныхъ значеній  $v$  отъ этихъ среднихъ. Эти отклоненія выражаютъ степень различія отдѣльныхъ ледниковъ въ этомъ отношеніи, потому что измѣняемость  $v$ , зависящая отъ неодинаковости сгруппированныхъ значеній  $\bar{d}$ , значительно меньше.

Для наглядности я нанесъ эти среднія на черт. 11, а именно провелъ толстую пунктирную линію черезъ точки, изображающія среднія для 8 пологихъ ледниковъ, толстую сплошную линію — черезъ среднія для всѣхъ 11 ледниковъ, причемъ тонкими пунктир-



Черт. 11.

ными линіями обозначилъ возможные верхніе и нижніе предѣлы неопредѣленности этихъ среднихъ, выражаемые средними отклоненіями отъ нихъ. Тонкою же сплошною линією обозначено параболическое распределеніе на поверхности полуэллиптическаго канала, какъ случай, наиболѣе простой и не зависящій отъ глубины канала. Правая половина черт. 11 даетъ скорости, которыя являются средними изъ значеній, выведенныхъ въ предположеніи меньшихъ скоростей у краевъ, а лѣвая половина даетъ среднія изъ значеній, выведенныхъ въ предположеніи большихъ скоростей у краевъ.

Черт. 11—въ особенности кривая, относящаяся къ пологимъ ледникамъ, и именно лѣвая ея половина—показываетъ, что среднее изъ распределеній скоростей на различныхъ ледникахъ близко соответствуетъ тому, какое получилось бы въ каналѣ полуэллипти-

ческаго сѣченія, но съ берегами, не вертикально идущими внизъ, а составляющими уголъ съ вертикалью. Последняя особенность бросается въ глаза при обзорѣ черт. 10, гдѣ отсутствіе перегиба на кривой распредѣленія скоростей получается во всѣхъ случаяхъ, когда боковыя стѣнки идутъ вертикально внизъ отъ поверхности, а перегибъ—, когда онѣ направлены подъ угломъ къ вертикали или когда самый профиль дна имѣетъ также точку перегиба. Такимъ образомъ эта особенность кривой распредѣленія скоростей, на которую обратилъ вниманіе Гессъ — см. прим. 8 на стр. 347—, обуславливается, вѣроятно, медленнымъ паденіемъ дна по мѣрѣ отдаленія отъ краевъ льда <sup>11)</sup>. Сравнительную пологость береговъ, между прочимъ, обнаруживаютъ большею частью тѣ мѣста русла ледниковъ, которыя обнажились изъ подъ ледяного покрова.

Сопоставимъ въ таблицѣ (126) распредѣленіе скоростей въ дѣйствительныхъ ледникахъ съ распредѣленіемъ скоростей вязкой жидкости при простѣйшихъ формахъ профиля, изображенныхъ на черт. 10, №№ 1, 5 и 3.

Т а б л и ц а (126).

$d =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Всѣ 11 ледниковъ. . . .	100	99	97	93	89	83	73	58	38	17	0
8 пологихъ ледниковъ . .	100	99	96	92	87	80	68	51	32	11	0
Канальъ прямоугольнаго сѣченія . . . . .	100	99	98	95	91	85	77	65	50	28	0
Канальъ полуэллиптическаго сѣченія . . . . .	100	99	96	91	84	75	64	51	36	19	0
Канальъ треугольнаго сѣченія . . . . .	100	98	93	85	74	62	47	32	18	7	0

Последнія три строки выражали бы распредѣленіе скоростей и въ ледникахъ такого же сѣченія, еслибы скорость во всѣхъ точкахъ дна была одинаковою. На самомъ дѣлѣ, скорость на днѣ убываетъ

<sup>11)</sup> Это обстоятельство показываетъ также на неправильность предположенія Одена относительно ничтожности вліянія береговъ—см. стр. 331.

по направленію отъ краевъ къ серединѣ, какъ это для полуэллиптическаго сѣченія можно вывести изъ (114), (116) и (118).

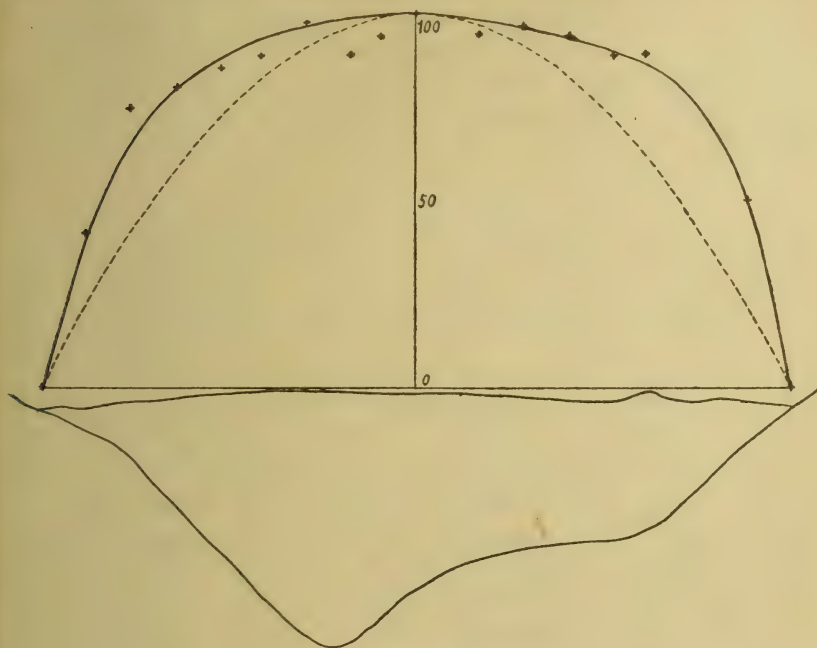
По примѣру Финстервальдера разобьемъ ледникъ на отдѣльные составляющіе ледники поверхностями (у Финстервальдера—вертикальными), проходящими чрезъ линіи тока у дна (у Финстервальдера—чрезъ совпадающія между собою проекціи линій тока ряда точекъ, бывшихъ первоначально на одной вертикали) и будемъ брать разности поверхностныхъ скоростей и скоростей у дна для этихъ элементарныхъ ледниковъ. Если законъ убыванія скорости у дна отъ краевъ къ серединѣ аналогиченъ закону возрастанія поверхностной скорости отъ краевъ къ серединѣ, то первая двѣ строки таблицы (126) остались бы безъ измѣненія и при новомъ способѣ вычисленія относительныхъ скоростей. Если же ходъ измѣненій скорости у дна быстрѣе у краевъ и медленнѣе близъ середины, чѣмъ ходъ соответствующихъ измѣненій поверхностной скорости, то перемѣна способа вычисленія скажется повышеніемъ относительныхъ скоростей и притомъ—, наибольшимъ между краями и серединою; въ противоположномъ же случаѣ относительныя скорости понизятся,—и опять таки болѣе всего между краями и серединою. Во всякомъ случаѣ врядь ли эти измѣненія могутъ быть значительными, такъ какъ они зависятъ отъ *различія въ законѣ* распредѣленіи скоростей у дна и на поверхности, можемъ поэтому неособенно предубѣжденно относиться и къ первымъ двумъ строкамъ таблицы (126).

Различіе между ними обусловливается главнымъ образомъ присоединеніемъ данныхъ, относящихся къ Гинтерейсфернеру и рѣзко отличающихся отъ остальныхъ. Это отличіе, вѣроятно, зависитъ отъ особенностей формы дна этого едника, которую въ одномъ изъ сѣченій, соответствующемъ IV линіи камней или V профилю, можно считать извѣстною. На черт. 12 изображено внизу это сѣченіе русла и поверхности льда (84), а наверху—распредѣленіе скоростей въ этомъ сѣченіи (по 83, Taf. V). Толстая кривая проведена возможно ближе <sup>12)</sup> къ точкамъ, изображающимъ относительныя скорости отдѣльныхъ камней и обнаруживающимъ, между прочимъ, крупный размѣръ погрѣшностей, возможныхъ при ихъ измѣреніи, а тонкая пунктирная—изображаетъ параболическое распредѣленіе скоростей. Рѣзкія повышенія первой кривой сравнительно со второю довольно близко соответствуютъ углубленіямъ въ профиль дна.

<sup>12)</sup> Гессъ (84, р. 124), вычерчивая кривую черезъ всѣ точки, чертитъ ее съ перегибами у краевъ.



Это обстоятельство позволяет высказать мнѣніе, что по распре-  
дѣленію скоростей на поверхности можно отчасти судить о профилѣ  
русла. Такъ на основаніи таблицы (126) и черт. 11 мы можемъ выска-  
зать предположеніе, что *средній* профиль 11 ледниковъ, перечислен-  
ныхъ въ таблицѣ (124) и (125), имѣетъ горизонтальную срединную часть,  
которая, постепенно закругляясь, переходитъ въ отлогіе берега. Такой  
видъ профиля соотвѣтствуетъ апріорному представленію о *средней*  
формѣ русла, отъ которой отдѣльные ледники могутъ сильно разниться,  
какъ это можно заключить изъ таблицъ (124) и (125) и черт. 12.



Черт. 12.

Такимъ образомъ съ качественной и, пожалуй, съ количествен-  
ной стороны изложенная въ этомъ § теорія подтверждается—или,  
по крайней мѣрѣ, не встрѣчаетъ рѣзкаго отпора—со стороны дан-  
ныхъ наблюденія.

§ 5. Тепловое равновѣсіе ледника. Прежде, чѣмъ перейти къ  
приблизительному вычисленію коэффиціента внутренняго тренія  
льда по скоростямъ и размѣрамъ Гинтерейсфернера, обратимъ вни-  
маніе на то обстоятельство, что въ ледникахъ течетъ не вязкая  
жидкость, далекая отъ точки кипѣнія или отвердѣванія, а ледъ,

имѣющій въ каждой точкѣ <sup>1)</sup> температуру плавленія, которая соотвѣтствуетъ давленію въ этой точкѣ.

Этотъ фактъ особенно ясно вытекаетъ изъ измѣреній Блюмке и Гесса, приведенныхъ ниже въ таблицѣ (127). Свои результаты— $\theta$  набл.—они сопоставляли съ температурами плавленія льда— $\theta$  *p* льда—подъ давленіемъ соотвѣтствующаго столба льда; между тѣмъ, ввиду того, что буровыя скважины, въ которыхъ они производили измѣренія, были заполнены водою, слѣдуетъ сравнивать ихъ результаты съ температурами плавленія льда— $\theta$  *p* воды—подъ давленіемъ соотвѣтствующаго столба воды. Тогда, какъ видно изъ столбцовъ  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  этой таблицы, разности наблюденныхъ и вычисленныхъ результатовъ уменьшаются (въ среднемъ съ 0°.012 до 0°.007), и можно обойтись безъ предположенія о влияніи бокового давленія, къ которому прибѣгаютъ Блюмке и Гессъ (83, 732 и 78, 152).

Т а б л и ц а (127).

<i>h</i> метр.	$\theta$ набл.	$\theta$ <i>p</i> льда.	$\Delta_1$	$\theta$ <i>p</i> воды.	$\Delta_2$
18	—0.012	—0.012	+0.000	—0.013	+0.001
30	—0.023	—0.020	—0.003	—0.022	—0.001
42	—0.038	—0.027	—0.011	—0.030	—0.008
54	—0.046	—0.035	—0.011	—0.039	—0.007
66	—0.055	—0.043	—0.012	—0.048	—0.007
82	—0.062	—0.054	—0.008	—0.060	—0.002
78	—0.062	—0.051	—0.011	—0.057	—0.005
148	—0.137	—0.097	—0.040	—0.107	—0.030

Подтвержденіемъ правильности указаннаго температурнаго равновѣсія является, по мнѣнію Блюмке, то обстоятельство, что вода въ буровой скважинѣ втеченіе двухъ недѣль не замерзла.

<sup>1)</sup> По крайней мѣрѣ въ области таянія и лѣтомъ; вѣроятно, впрочемъ, и въ зимніе мѣсяцы, если точка взята не очень близко къ поверхности.

Можно продолжить ходъ разсужденія Блюмке и дальше и утверждать, что, если шель ледника наполнилась до верху водою, то эта вода не только сначала не будетъ замерзать, но будетъ въ нижнихъ частяхъ подъ вліяніемъ увеличеннаго давленія плавить ледъ, и уровень ея станетъ мало по малу понижаться. Когда этотъ уровень понизится, вода начнетъ сверху подъ вліяніемъ достаточно низкой температуры окружающаго ее льда замерзать и окажется наконецъ закрытою сверху коркою льда.

Послѣ этого процессъ плавленія внизу и замерзанія наверху будетъ продолжаться непрерывно въ замкнутомъ пространствѣ, и вода будетъ непрерывно опускаться внизъ. Быстрота этого опусканія будетъ зависѣть отъ величины включеннаго въ ледъ пузыря воды и отъ коэффициента теплопроводности льда. Пузырь ввидѣ шара діаметра въ 1 см. будетъ опускаться внизъ со скоростью порядка  $10^{-3}$  см. въ годъ, если принять въ расчетъ только теплопроводность льда. Эта скорость будетъ всетаки больше скорости опусканія этого шара подъ вліяніемъ избытка вѣса во льдѣ, какъ вязкомъ веществѣ меньшаго удѣльнаго вѣса,—последняя скорость будетъ порядка  $10^{-5}$  см. въ годъ, причемъ при уменьшеніи размѣровъ разсматриваемаго пузыря будетъ уменьшаться гораздо быстрее первой <sup>2)</sup>.

Мы вычислили порядокъ этихъ величинъ, чтобы посмотрѣть, имѣетъ ли возможность вода, образующаяся отъ внутренняго тренія льда при его движеніи, стекать внизъ указаннымъ способомъ.

Количество льда, плавающагося такимъ путемъ за счетъ потенциальной энергіи силы тяжести при движеніи льда внизъ, очень невелико, а именно, напр., для сѣченія Гинтерейсфернера, изображеннаго на черт. 12, получаютъ для нижнихъ частей льда величины порядка  $3 \cdot 10^{-3} \%$  въ годъ, а въ среднемъ ввидѣ пузырей или прослоекъ на все сѣченіе около  $1 \cdot 10^{-3} \%$  <sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Подобнымъ же образомъ пузырь воздуха въ 1 см. діаметромъ будетъ, вслѣдствіи таянія льда наверху и замерзанія воды внизу, подниматься вверхъ съ быстротою порядка  $10^{-2}$  см. въ годъ, а, преодолевая внутреннее треніе,—съ быстротою порядка  $10^{-4}$  см. въ годъ.

<sup>3)</sup> Если относительная (по отношенію къ скорости у дна) скорость убываетъ по закону:

$$v = v_{\max.} \left(1 - \frac{h^2}{H^2}\right), \dots \dots \dots (128)$$

то работа силъ внутренняго тренія въ элементѣ объема  $d\tau$  за время  $t$  будетъ:

$$\Delta R = 4 \frac{h^2}{H^4} v_{\max.} \cdot \eta \cdot t \Delta \tau \dots \dots \dots (129)$$

откуда легко вычислить и количество расплавляемаго льда.



Такимъ образомъ незначительная сама по себѣ скорость опусканія воды ввидѣ пузырей или прослоекъ получить ничтожное приращеніе отъ увеличенія массы этой воды, такъ какъ даже за вѣсколько столѣтій, втеченіе которыхъ частица льда совершаетъ свой путь отъ фирна до языка, только въ нижнихъ слояхъ образуется *отъ внутренней тренія* замѣтное количество воды. Но вода во льдѣ ледниковъ всегда должна быть и въ большемъ количествѣ и причиною этого является другое обстоятельство. Выпавшіе въ области питанія твердые осадки покрываются по мѣрѣ своего движенія все новыми и новыми слоями, такъ что тамъ линіи тока составляютъ бѣльшій уголъ съ горизонтомъ, чѣмъ поверхность ледника, и градиентъ  $\frac{\partial p}{\partial x}$  въ формулѣ (112) оказывается положительнымъ,—давленіе возрастаетъ, но благодаря выпавшимъ новымъ массамъ. Перейдя границу области питанія и войдя въ область таянія, ледъ попадаетъ подъ все меньшія и меньшія давленія, такъ какъ выпавшія послѣ него или нагнавшія его массы, лежащія сверху, мало по малу стаиваютъ: линіи тока составляютъ меньшій уголъ съ горизонтомъ, чѣмъ поверхность ледника, и  $\frac{\partial p}{\partial x} < 0$ .

Ледникъ—, по крайней мѣрѣ, въ области таянія—мы вправѣ разсматривать, какъ термически изолированное тѣло.

Дѣйствительно потокъ тепла отъ земного ядра и лѣтнія волны тепла отъ воздуха вызываютъ лишь таяніе нижнихъ и поверхностныхъ слоевъ и не могутъ проникать внутрь льда, зимняя же волна холода при малой теплопроводности льда, покрываемаго мощнымъ слоемъ еще менѣе теплопроводнаго снѣга, врядъ-ли замѣтно проникаетъ на глубину, превышающую десятокъ-другой метровъ <sup>4)</sup>, хотя, благодаря односторонности этого періодически повторяющагося процесса, его вліяніе имѣетъ возможность накапливаться, какъ отчасти и будетъ въ верхнихъ слояхъ въ области питанія <sup>5)</sup>. Это вліяніе должно было бы сказываться и въ области таянія, такъ какъ и тамъ *средняя* температура поверхности *ниже* нуля. Таблица (127) показываетъ однако, что это вліяніе ничтожно мало.

А въ такомъ случаѣ измѣненія давленія, подъ которымъ находится элементъ объема ледника, должны сказываться въ *адиабати-*

<sup>4)</sup> При температурѣ поверхности, равной—10° втеченіе 6 мѣсяцевъ и равной 0°, втеченіе другихъ 6 мѣсяцевъ, амплитуда на глубинѣ 10 м. равна—0°3.

<sup>5)</sup> Замѣчу, что наши свѣдѣнія объ области питанія еще ограниченнѣе свѣдѣній объ области таянія.

ическомъ измѣненіи этого объема и количества сосуществующей со льдомъ воды. Изъ формулы <sup>6)</sup>:

$$c \lg Q + \frac{\rho L}{Q} = \text{Const.} \dots \dots \dots (130)$$

гдѣ  $c$ —теплоемкость,  $\rho$ —плотность,  $L$ —теплота плавленія, а  $Q$ —абсолютная температура, получаемъ, что количество льда, расплавляющагося при пониженіи температуры на  $1^{\circ}$  отъ увеличенія давленія или образующагося при повышеніи температуры на  $1^{\circ}$  отъ уменьшенія давленія, равно  $0.62^{\circ}/_{\circ}$ . Слѣд., на каждые 100 метровъ пониженія льда подъ свободную поверхность ледника количество воды въ немъ должно возрастать на  $0.40^{\circ}/_{\circ}$ , а при стаиваніи каждыхъ 100 метровъ льда, приходящагося надъ даннымъ мѣстомъ,—убывать на  $0.40^{\circ}/_{\circ}$ . Это количество при глубинѣ льда, доходящей до нѣсколькихъ сотъ метровъ, значительно больше количества воды, получающихся за счетъ внутренняго тренія. При этомъ это количество не должно зависѣть отъ того, находится ли ледъ въ движеніи или въ покоѣ, а, слѣд., работа силы тяжести, производимая выпавшимъ снѣгомъ—помимо его опусканія по линіямъ тока—и сказывающаяся въ увеличеніи давленія, вызываетъ только переходъ льда въ воду, а не задержку движенія въ помощь внутреннему тренію, какъ вытекало бы изъ формулы (112), если бы она относилась не къ сосуществующимъ двумъ фазамъ, а къ одной. Стаиваніе же льда и стеканіе образовавшейся воды, сказывающіяся въ ослабленіи давленія на внутренне слои, вызываютъ не ускореніе движенія въ помощь силъ тяжести, а только переходъ воды въ ледъ.

Отсюда выводимъ заключеніе, что въ формулѣ (112) при ея приложеніи къ движенію льда, имѣющаго температуру плавленія, членъ  $-\frac{\partial p}{\partial x}$  въ правой части долженъ быть опущенъ.

Уравненіе (93), которымъ пользовался Де-Марки, вѣрно <sup>7)</sup> такимъ образомъ, если подъ угломъ  $\alpha$  понимать не уголъ наклона поверхности, а уголъ наклона линіи тока. Въ такомъ случаѣ оно,

$$\Delta R = 0.09 \cdot \Delta p, \dots \dots \dots (131)$$

гдѣ 0.09—разность удѣльныхъ объемовъ льда и воды.

<sup>6)</sup> См., напр., Хвольсонъ, Курсъ Физики, Т. III, р. 480. 1899. Гессъ (78, р. 314) для рѣшенія того же вопроса пользуется неправильною формулою:

<sup>7)</sup> За исключеніемъ коэффиціента 2 при  $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ .

какъ и (112); примѣнимо и къ области питанія и къ области таянія. У Одэна же, примѣнявшаго аналогичное уравненіе къ леднику, въ которомъ толщина льда постоянна, линіи тока параллельны поверхности.

§ 6. Вычисленіе коэффиціента внутренняго тренія льда Гинтерейс-фернера по его движенію.

Вычисленіе  $\eta$  для этого ледника—единственнаго, для котораго форму русла въ одномъ сѣченіи и толщѣ слоя льда можно считать опредѣленными изъ наблюденій,—крайне затрудняется неправильнымъ видомъ профиля и неизвѣстностью уклона русла. Этотъ уклонъ наименѣе неточно опредѣляется, если сравнить абсолютную высоту ( $z=2399$  м.) самой глубокой точки профиля V съ абсолютною высотой наиболѣе глубокаго мѣста русла у конца ледника ( $z=2300$  м.) и сопоставить разность этихъ высотъ съ длиною линіи тока (1900 м.) между этими точками. Вычисленное такимъ образомъ значеніе средняго уклона русла:

$$\sin \alpha = \frac{99}{1900} = 0.052 \dots \dots \dots (132)$$

можетъ заключать въ себѣ погрѣшность процентовъ въ 20 ввиду того, что средній уклонъ другихъ линій тока у два можетъ замѣтно отличаться отъ средняго уклона срединныхъ линій тока.

Кромѣ того этотъ уклонъ можетъ быть весьма различенъ въ различныхъ послѣдовательныхъ кускахъ русла. Для вычисленія этихъ измѣненій уклона приходится обратиться къ «вѣроятнымъ профилямъ», вычерченнымъ Блюмке и Гессомъ (83, Taf. VI). По среднимъ значеніямъ разностей высотъ точекъ дна, отстоящихъ въ каждомъ профилѣ другъ отъ друга на разстояніяхъ въ 50 м., считая по горизонтальному направленію, и по разстоянію профилей, считая по длинѣ линій тока, я получилъ значенія уклона между профилями, которыя помѣщены въ таблицѣ (136) въ столбцѣ  $\sin \alpha$  между строками, относящимися къ отдѣльнымъ профилямъ.

Замѣчу, что среднія отклоненія отдѣльныхъ разностей высотъ отъ среднихъ могли бы измѣнить каждое изъ этихъ значеній  $\sin \alpha$  въ среднемъ на 0.028.

Такъ какъ средній уклонъ между V и I профилями получился больше значенія (132) на  $\frac{1}{37}$  его величины, то, уменьшивъ соот-



вѣтственно отдѣльные значенія  $\sin \alpha$  и взявъ среднія изъ сосѣднихъ, я получилъ значенія уклона, которыя помѣщены въ таблицѣ (136) въ столбцѣ  $\sin \alpha$  испр. и которыя я принималъ за средній уклонъ лавій тока въ соответственныхъ сѣченіяхъ ледника.

Ввиду неправильнаго вида профиля я уподоблялъ его полуэллипсу, какъ одному изъ наиболѣе простыхъ и болѣе или менѣе подходящему профилю. Для вычисленія  $\eta$  я исходилъ изъ значеній скорости  $v_f$  у краевъ (83, Taf. V), изъ среднихъ значеній скорости  $v_m$  на поверхности, изъ ширины  $l$  и изъ средней глубины  $H_m$  слоя льда (83, p. 64), причемъ среднія глубины, вычисленныя Блюмке и Гессомъ по ихъ «вѣроятнымъ профилямъ», исправилъ (уменьшивъ на 4%) на основаніи сравненія средней глубины профиля V, какъ онъ получился изъ результатовъ буреній (84, Fig. 1), со среднею глубиною того же «вѣроятнаго профиля» въ томъ же сѣченіи.

По средней глубинѣ  $H_m$  полуэллиптического сѣченія и его ширинѣ  $l$  я вычислилъ значенія горизонтальной и вертикальной полуосей,  $b$  и  $c$ , по формуламъ

$$b = \frac{1}{2} l, \quad c = \frac{4}{\pi} H_m. \dots \dots \dots (133)$$

Эти значенія также даны въ таблицѣ (136).

Коэффициентъ внутренняго тренія опредѣляется по разности максимальной скорости  $v_{\max.}$  и скорости у краевъ  $v_f$  или по разности средней поверхностной скорости  $v_m$ , равной  $\frac{2}{3}$  максимальной<sup>1)</sup>, и скорости у краевъ  $v_f$  на основаніи формулы, вытекающей изъ (107) и (108),

$$\eta = \frac{\rho g b^2 c^2 \sin \alpha}{2(v_{\max.} - v_f)(b^2 + c^2)} = \frac{\rho g \sin \alpha}{(3v_m - 2v_f)\left(\frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right)} \dots \dots \dots (135)$$

Значенія  $\eta$ , вычисленныя такимъ образомъ, помѣщены въ таблицѣ (136) въ столбцѣ  $\eta$  теор.

<sup>1)</sup> Имѣемъ на основаніи (110)

$$v_m = \frac{1}{b} \int_0^b v_{\max.} \left(1 - \frac{y^2}{b^2}\right) db = \frac{v_{\max.}}{b} \cdot \left(b - \frac{b^2}{3b^2}\right) = \frac{2}{3} v_{\max.} \dots \dots \dots (134)$$

ТАБЛИЦА (136).

Профилъ.	$l$ . 10 <sup>4</sup> см.	$H_m$ . 10 <sup>4</sup> см.	$v_m \frac{10^3 \text{см}}{\text{год.}}$	$v_f \frac{10^3 \text{см.}}{\text{год.}}$	$\sin \alpha$	$\sin \alpha$ испр.	$b$ . 10 <sup>4</sup> см.	$c$ . 10 <sup>4</sup> см.	$\eta$ теор.	$\eta$ набл.
IX	8.52	1.72	3.96	1.3	—0.010					
VIII	8.60	1.45	3.94	1.3	+0.018	+0.004	4.30	1.85	0.35	1.93
VII	8.10	1.31	3.86	1.3	+0.051	+0.034	4.05	1.67	2.49	1.83
VI	7.30	1.28	3.77	1.2	+0.008	+0.029	3.65	1.63	2.00	1.80
V	6.70	1.20	3.55	1.2	+0.027	+0.017	3.35	1.53	1.11	1.83
IV	6.50	1.01	3.26	1.0	+0.035	+0.030	3.25	1.29	1.54	1.63
III	6.24	0.78	2.83	0.9	+0.074	+0.053	3.12	0.99	1.96	1.53
II	4.88	0.68	2.25	(0.7)	+0.053	+0.064	2.44	0.87	2.25	1.63
I	3.00	0.37	—	—						

Для сравненія этихъ значеній  $\eta$  (средняя погрѣшность одного значенія получилась равною 0.73) со значеніями  $\eta$ , вытекающими изъ наблюденій, я вычислилъ по формулѣ (79) главы III значенія  $\eta$  набл., помѣщенные выше, причемъ среднюю угловую скорость сдвига находилъ по формулѣ

$$\alpha' = \frac{v_m - v_f}{H_m} \dots \dots \dots (137)$$

Такимъ образомъ за среднее изъ наблюденій надъ скоростью движенія можно принять

$$\eta = (1.67 \mp 0.95) 10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}, \dots \dots \dots (138)$$

причемъ эта погрѣшность складывается изъ средней погрѣшности (40%), погрѣшности въ  $\sin \alpha$  (20%), погрѣшности въ  $v_m - v_f$  (принявъ равною 15%)—главнымъ образомъ ввиду неизвѣстности скорости у дна) и погрѣшности, которая зависитъ отъ уподобленія теченія льда по руслу Гинтерейсфернера потоку жидкости въ полуэллиптическомъ каналѣ при постоянной толщинѣ слоя и постоянныхъ размѣрахъ сѣченія и которую я принялъ равною 30%.

За результатъ же наблюденій можно принять

$$\eta = (1.74 \mp 1.10) 10^{13} \frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}, \dots \dots \dots (139)$$

причемъ погрѣшность составила изъ погрѣшности въ членѣ, не зависящемъ отъ быстроты деформаціи (принявъ равною  $0.16$ —разности значеній (77) и (78) для  $\theta = 0^\circ$ ), и изъ погрѣшности въ членѣ, обратно пропорціональномъ быстротѣ деформаціи; послѣдняя погрѣшность зависитъ отъ неточности ( $75\%$ ) опредѣленія коэффиціента  $\delta$ , погрѣшности ( $25\%$ ) при вычисленіи  $\alpha'$  изъ опредѣляемыхъ опытомъ значеній  $v_m - v_i$  и  $H_m$  и притомъ по приближенной формулѣ (137). По сравненію съ тою разницею— $1.5 \cdot 10^{13}$ —, какую можно было бы ожидать, судя по приближенности, какъ опытовъ, такъ и теоріи, различіе значеній (138) и (139) для  $\gamma = 0.1 \cdot 10^{13}$ —настолько незначительно, что эту незначительность слѣдуетъ разсматривать, какъ простую случайность.

Такимъ образомъ и вычисленное изъ наблюденій надъ скоростью теченія льда Гинтерейсфернера значеніе коэффиціента внутренняго тренія льда является не противорѣчіемъ, а скорѣе подтвержденіемъ теоріи, изложенной въ §§ 4 и 5 этой главы. По этой теоріи, ледникъ, скользя, какъ одно твердое цѣлое, по руслу, вмѣстѣ съ тѣмъ деформируется, какъ вязкая несжимаемая жидкость, и измѣняетъ количество заключенной въ немъ воды въ зависимости отъ давленія, причемъ быстрота скольженія зависитъ отъ наклона русла ледника и отъ силъ внѣшняго тренія между льдомъ и русломъ, а быстрота деформаціи—отъ наклона и формы русла и отъ силъ внутренняго тренія льда.

Обратимъ вниманіе на то, что измѣненія давленія на внутренніе слои, вызываемыя налагающимися и стаивающими массами снѣга и льда, не способствуютъ и не препятствуютъ работѣ силы тяжести, а уравниваются процессами перехода льда въ воду и воды въ ледъ; обратимъ вниманіе на то, что эти переходы, по всей вѣроятности, сосредоточены на поверхностяхъ раздѣла зеренъ и на то, что есть нѣкоторое различіе въ свойствахъ льда вдоль слоевъ и поперекъ ихъ. Тогда мы увидимъ, что каждая изъ предложенныхъ въ свое время теорій въ нѣкоторомъ отношеніи права—будетъ ли это теорія термическаго характера силъ, отъ которыхъ зависитъ движеніе льда, теорія роста зеренъ, режелационная теорія, теорія скольженія ледника, какъ цѣлаго, теорія скольженія по слоистости, -- и придемъ къ убѣжденію, что движеніе льда въ ледникахъ слѣдуетъ разсматривать съ точки зрѣнія совокупности всѣхъ этихъ теорій, не противорѣчащихъ, а взаимно дополняющихъ другъ друга.



## Sur le frottement intérieur de la glace.

Par M. Boris Weinberg.

Le chapitre I du travail est consacré à un étude comparatif des diverses méthodes pour la détermination du coefficient  $\eta$  du frottement intérieur des corps solides et des résultats de ces déterminations. L'auteur y indique les défauts de ces méthodes et de ces déterminations (non-permanence ou quasi-permanence du mouvement, non-homogénéité de déformation, présence des variations du volume, impossibilité de continuer l'expérience aussi longtemps que l'on veut, insuffisance de la théorie) et parvient à la conclusion qu'à présent ce n'est que l'ordre de grandeur de  $\eta$  qui est connu pour les solides étudiés. Pour la glace — tableau (25) — même l'ordre de grandeur de  $\eta$  n'est pas certain.

Le chapitre II contient les résultats des mesures de  $\eta$  pour la glace de Nèwa faites par l'auteur d'après la méthode de torsion des cylindres (fig. 2). Les valeurs de  $\eta$  varient considérablement avec a variation de la température  $\theta$  et de la vitesse  $\alpha'$  de cisaillement et sont assez bien (écart moyen  $\Delta = 16\%$ ) exprimées par la formule

$$\eta = 0.95 \left( 1.13 - \frac{0.54}{\theta} \right)^{-0.9} \cdot 10^{13} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} + \frac{5.6 \cdot 10^5 \cdot \text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}}{\alpha' \cdot \text{sec}^{-1}}.$$

La forme du second membre de cette formule permet d'appliquer à la glace la théorie de relaxation que Schwedoff a proposée et vérifiée sur les solutions aqueuses faibles de la gélatine. D'après cette théorie l'on a

$$\eta = NT + \frac{N\lambda}{\alpha'}$$

où  $N$  est le module de cisaillement,  $T$ —le temps de relaxation et  $\lambda$ —la limite d'élasticité. Les expériences de l'auteur donnent pour  $N$  la valeur  $1.0 (1 - 0.136) \cdot 10^{10} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$  avec une erreur moyenne de 30—40%; l'on en déduit 950 sec. pour  $T$  et  $5.6 \cdot 19^{-5}$  pour  $\lambda$ .

Des expériences analogues (chap. III) on obtient pour la glace granuleuse des glaciers de Tyrol (fig. 6 et 7 donnent la vue de l'appareil employé)

$$\eta = 0.38 \left( 1.32 - \frac{0.65}{\theta} \right)^{-9} \cdot 10^{13} + \frac{0.9 \cdot 10^5}{\alpha'}, N = 0.8 (1 - 0.65 \theta) \cdot 10^{10}, \\ T = 480, \lambda = 1.10^{-5}.$$

Ces déterminations sont encore moins précises que pour la glace cristallique. L'écart moyen  $\Delta$  pour  $\eta$  est égale à 27%.

Pour comparer ces résultats avec les observations sur la vitesse du mouvement des glaciers l'auteur a ébauché une théorie, laquelle (chap. IV) considère ce mouvement comme un mouvement bien lent d'un liquide visqueux dans un canal. La résolution de ce dernier problème repose sur le lemme suivant: «Si les vitesses de tous les points d'un liquide visqueux et incompressible, coulant sous l'influence de la pesanteur dans un canal à profil constant et à directrices rectilignes et inclinées à l'horizon sous un angle constant, sont moindres que la vitesse critique, ces vitesses sont égales aux vitesses des points correspondants du même liquide dans un tube, dont les directrices sont inclinées à l'horizon sous le même angle et dont l'on trouve le contour, en appliquant au profil du canal son image le long du niveau de la surface libre du liquide». Le problème du flux dans un tube étant résolu dans beaucoup des cas on en obtient la solution pour des canaux de différents profils.

De la supposition que la force du frottement extérieur entre la glace et le lit du glacier est proportionnelle à la pression et à la vitesse, suit que la vitesse de la glace est, en première approximation, égale en tous les points du fond. Cette circonstance permet de considérer le mouvement de la glace comme un glissement le long du lit accompagné d'un écoulement analogue à l'écoulement d'un liquide très visqueux. La répartition des différences entre les vitesses des différents points de la glace et la vitesse au fond doit donc être analogue à la répartition des vitesses d'un liquide visqueux.

Cette répartition doit dépendre de la forme du lit laquelle n'est connue que pour le glacier de Hintereis en Tyrol. Si l'on compare la courbe des vitesses pour ce glacier avec la parabole qui correspondrait à un profil sémielliptique, on aperçoit que les valeurs de vitesse sont supérieures aux valeurs théoriques au dessous des approfondissements du fond (fig. 12). Les moyennes des observations

sur 11 glaciers (la ligne continue épaisse sur la fig. 11) sont assez voisines à la répartition parabolique avec un inflection près des bords; ce dernier est caractéristique pour les canaux dont les bords font un angle avec la verticale (voir fig. 10).

La valeur de  $n$  que l'on tire des vitesses du mouvement de la surface de Hintereisferner,  $(1.67 \pm 0.95) \cdot 10^{13}$ , est — par occasion, vu le défaut de la précision de la théorie et des observations, — presque identique avec la valeur de  $n$   $(1.74 \pm 1.10) \cdot 10^{13}$ , qui correspond à la valeur moyenne de  $\alpha'$  pour ce glacier.

Le chap. IV contient en outre des considérations thermodynamiques sur le mouvement de la glace dans les glaciers—le mouvement que l'on doit, selon l'auteur, considérer comme un écoulement adiabatique d'un système, composé de deux phases.

Résumé par l'auteur.

---



## Баллистическая теорія искрового разряда <sup>1)</sup>).

Ф. Н. ШВЕДОВА.

### Часть первая. Разрядный потенціалъ.

§ 1. Введение. По іонной гипотезѣ электрической разрядъ въ газахъ вызывается движеніемъ свободныхъ іоновъ, которые отчасти всегда имѣются въ газахъ, отчасти производятся іонизаторами изъ нейтральныхъ молекулъ. Къ числу іонизаторовъ относится также кинетическая энергія, накапливаемая свободными іонами въ себѣ при движеніи въ электрическомъ полѣ.

Къ этимъ основнымъ предположеніямъ присоединяются слѣдующія вспомогательныя гипотезы. Кинетическая энергія свободныхъ іоновъ можетъ возрасти только на протяженіи свободнаго пути между газовыми молекулами. Если іонъ при своемъ полетѣ ударяется о газовую молекулу, то онъ отдаетъ всю свою энергію. Его средняя скорость должна оставаться постоянною и пропорціональною силѣ поля. Помимо того эта скорость должна быть единственнымъ факторомъ, вліяющимъ на образованіе іоновъ. Что же касается вліянія электрическаго поля непосредственно на нейтральныя газова

---

<sup>1)</sup> *Отъ редакціи.* Первая часть этого изслѣдованія была вполне закончена Ф. Н. Шведовымъ на нѣмецкомъ языкѣ и отправлена имъ въ редакцію *Annalen d. Physik*. Корректурa ея была доставлена по смерти автора; ее держалъ Б. П. Вейнбергъ по рукописи автора. Настоящій переводъ этой части сдѣланъ по нѣмецкому оригиналу (*Ann. d. Phys.* 19, p. 918—934. 1906) при помощи черновыхъ набросковъ, написанныхъ по русски, сохранившихся среди бумагъ покойнаго автора. Вторая часть представляетъ собою сводку матеріала, заготовленнаго Ф. Н. Шведовымъ при продолженіи изслѣдованій, но не получившаго въ рукахъ автора окончательной обработки. Переводъ первой части выполненъ К. К. Баумгартномъ, Б. П. Вейнбергомъ и В. К. Лебединскимъ.

молекулы, то его считают столь незначительнымъ, что не принимаютъ въ расчетъ <sup>1)</sup>).

По моему мнѣнію эти дополнительные гипотезы только въ томъ смыслѣ полезны, что они существенно упрощаютъ формулировку теоріи проводимости тока газами; онѣ ограничиваютъ однако взглядъ на сущность явленія разряда. Уже В. Кауфманъ указалъ на то, что нельзя полагать скорость іоновъ просто пропорціональною электрической силѣ, а что скорѣе слѣдовало бы вводить ускореніе <sup>2)</sup>). Но онъ понималъ при этомъ движеніе іоновъ въ разрѣженномъ пространствѣ. По моему мнѣнію однако нельзя пренебрегать ускореніемъ также и въ не разрѣженныхъ газахъ. Кромѣ того слѣдуетъ вводить въ уравненіе также замедляющую силу, происходящую отъ механическаго сопротивленія окружающей среды. Какимъ образомъ препятствуютъ газовыя молекулы движенію іона, — ударами ли или треніемъ, — остается намъ неизвѣстнымъ. Одно несомнѣнно, что іоны, которые мы представляемъ себѣ въ видѣ матерьяльныхъ тѣлецъ, должны испытывать при своемъ движеніи въ матерьяльной средѣ механическое сопротивленіе, направленіе котораго прямо противоположно скорости, и величина котораго должна зависѣть отъ скорости, а также отъ плотности газа. Наконецъ, такъ какъ мы ничего не знаемъ о непосредственномъ дѣйствіи электрическаго поля на газовыя молекулы, то мы не должны также совсѣмъ пренебрегать этою силою.

§ 2. Основное уравненіе теоріи. Особенность настоящаго изслѣдованія заключается въ томъ, что я разсматриваю движеніе іона въ заполненномъ газомъ пространствѣ, какъ движеніе обыкновеннаго тѣла въ воздухѣ. Свободный іонъ *падаетъ* въ электрическомъ полѣ, какъ свинцовый шаръ въ полѣ силы тяжести. При этомъ онъ испытываетъ механическое сопротивленіе среды. вмѣстѣ съ тѣмъ я принимаю во вниманіе также дѣйствіе электрической силы на нейтральную молекулу газа. При этихъ условіяхъ основнымъ допущеніемъ теоріи является то, что расщепленіе молекулы газа на свободные іоны наступаетъ лишь тогда, когда сила поля и кинетическая энергія уже имѣющихся въ газѣ іоновъ достигаютъ достаточной величины для того, чтобы разложить своимъ соединеннымъ дѣйствіемъ молекулу газа. Какъ только произойдетъ расщепленіе моле-

<sup>1)</sup> J. J. Thomson. Phil. Mag. 50, p. 279. 1900; J. Stark. Ann. d. Phys. 7, p. 418—421. 1902.

<sup>2)</sup> W. Kaufmann. Phys. Zeitschr. 1. p. 23. 1900.

кулъ на всемъ протяженіи между электродами, происходитъ искровой разрядъ. Исходя изъ этого предположенія, я прихожу къ уравненіямъ, которыя не только замѣчательно просто объясняютъ многія изъ запутанныхъ условій образованія искры, но и позволяютъ ихъ опредѣлить количественно. Слѣдуетъ замѣтить, что упомянутыя уравненія справедливы для обоихъ видовъ іоновъ. Чтобы держаться чего нибудь опредѣленнаго, я буду говорить только объ отрицательныхъ іонахъ и буду ихъ для краткости называть электронами.

Сначала рассмотримъ подробнѣе дѣйствіе электрической силы на нейтральную молекулу газа. Ионная гипотеза предполагаетъ, что каждая газовая молекула состоитъ изъ двухъ іоновъ съ зарядами  $+\varepsilon$  и  $-\varepsilon$ . Двѣ эти составляющія части связаны неизвѣстными намъ силами. Для расщепленія ихъ необходима нѣкоторая опредѣленная работа  $w$ , величина которой зависитъ отъ природы газа, а также, можетъ быть, и отъ его состоянія. Не исключается возможность, что большая часть этой работы производится на счетъ кинетической энергіи свободныхъ электроновъ; но нѣкоторое дѣйствіе на составляющія, заряженные  $+\varepsilon$  и  $-\varepsilon$ , можетъ производить и электрическая сила. Подъ дѣйствіемъ поля съ напряженіемъ  $h$  оба газіона испытываютъ силу, раздѣляющую ихъ, равную  $h\varepsilon$ . Дѣйствіемъ поля совершается нѣкоторая доля  $z$  вышеупомянутой работы; и такъ какъ работа вообще представляется произведеніемъ сила на нѣкоторую длину, то  $z$  должна быть равна произведенію сила  $h\varepsilon$  на нѣкоторую длину  $\lambda$ . Напередъ мы ничего не можемъ сказать объ этой длинѣ; можетъ быть, она также зависитъ отъ природы и состоянія газа. Работа  $z$  лишь часть  $w$ , остается еще разность  $w - z$ , которая и совершается на счетъ кинетической энергіи свободныхъ электроновъ. Обозначивъ соотвѣтственно чрезъ  $m$  и  $u$  массу и скорость электрона, мы получаемъ уравненіе

$$\frac{mu^2}{2} = w - z = w - h\varepsilon\lambda \quad \dots \dots \dots (1)$$

Представимъ себѣ теперь электрическое поле столь большого напряженія  $h_0$ , что произведеніе  $h_0\varepsilon\lambda$  точно равно работѣ  $w$ ; тогда

$$w = h_0\varepsilon\lambda \quad \dots \dots \dots (1a)$$

Наконецъ, имѣемъ

$$\frac{mu^2}{2} = (h_0 - h)\varepsilon\lambda \quad \dots \dots \dots (2)$$

Переходимъ къ рассмотрѣнію кинетической энергіи: рассматри-



ваемый нами электронъ движется въ газѣ подѣ дѣйствіемъ двухъ силъ, ускоряющей  $h\varepsilon$  и замедляющей  $f$ ; эта послѣдняя вызывается механическимъ сопротивленіемъ среды. Выше было сказано, что  $f$  должна быть функціей отъ  $u$  и плотности газа  $\delta$ ; видъ этой функціи намъ неизвѣстенъ. Въ баллистикѣ довольствуются различными приближенными формулами, изъ которыхъ Ньютоновская обладаетъ тѣмъ преимуществомъ, что она самая простая; а именно

$$f = pu^2\delta, \dots\dots\dots (3)$$

гдѣ  $p$  представляетъ собою сопротивление рассчитанное для  $u = 1$  и  $\delta = 1$ . Этотъ коэффициентъ не зависитъ ни отъ  $u$ , ни отъ  $\delta$ , но онъ былъ бы постояннымъ лишь тогда, если бы форм. (3) была абсолютно вѣрною, чего нѣтъ на самомъ дѣлѣ. Согласно принятымъ условіямъ получаемъ уравненіе движенія

$$m \frac{du}{dt} = h\varepsilon - pu^2\delta, \dots\dots\dots (4)$$

гдѣ  $t$  обозначаетъ время. Если обозначить черезъ  $x$  путь, пройденный электрономъ къ моменту  $t$ , то получаемъ  $dx = u \cdot dt$ , а слѣдовательно:

$$dx = \frac{mu du}{h\varepsilon - pu^2\delta} \dots\dots\dots (5)$$

Въ послѣдующемъ мы ограничиваемся случаемъ равномернаго поля; тогда  $h$  постоянно, по величинѣ и направленію, во всѣхъ точкахъ между электродами. При этомъ условіи, съ возрастаніемъ пути увеличивается, конечно, и скорость, а слѣдовательно и кинетическая энергія. Если въ слоѣ газа между электродами находится нѣсколько электроновъ, на различныхъ разстояніяхъ отъ электродовъ, то наибольшую кинетическую энергію получаютъ тѣ изъ электроновъ, которые могутъ воспользоваться наибольшимъ разгономъ, т. е. пройти сквозь всю толщю слоя газа, отъ одного электрода до противоположнаго. Эти то именно электроны и разобьютъ первыя газовыя частицы и дадутъ толчокъ къ потоку іоновъ. Обозначимъ толщину слоя газа, т. е. длину искры, чрезъ  $l$ ; интегрируемъ лѣвую часть уравненія (5) между предѣлами  $x = 0$  и  $x = l$ , чтобы путемъ этого интегрированія въ первой части получить величину максимальной скорости. Замѣтивъ, что  $u = 0$  при  $x = 0$ , имѣемъ изъ (5)

$$l = \frac{m}{2p\delta} \log \text{nat} \left[ \frac{1}{1 - \frac{p\delta}{\varepsilon h} u^2} \right] \dots\dots\dots (6)$$

Отсюда получаемъ уравненіе для максимальной кинетической энергіи, возможной при данныхъ  $l$  и  $h$

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{m\epsilon h}{2p^\delta} \left[ 1 - e^{-\frac{2p^\delta}{m} l} \right] \dots \dots \dots (7)$$

Для краткости вводимъ обозначеніе

$$\frac{m}{2p} = c \dots \dots \dots (8)$$

Тогда

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{ch\epsilon}{\delta} \left[ 1 - e^{-\frac{l}{c} \delta} \right] \dots \dots \dots (9)$$

Замѣтимъ, что измѣреніе  $c$  есть длина;  $\delta$  отвѣщенное число, отношеніе данной плотности газа къ плотности, принятой за единицу.

Окончательно изъ уравненія (2) и (9) выводимъ

$$h = \frac{h_0}{1 + \frac{c}{\lambda\delta} \left[ 1 - e^{-\frac{l}{c} \delta} \right]} \dots \dots \dots (10)$$

Таково основное уравненіе, опредѣляющее согласно баллистической теоріи зависимость между длиною искры и силою поля, необходимаго для образованія искры.

Если разрядъ происходитъ въ атмосферномъ воздухѣ, и если среднюю плотность воздуха принять за единицу плотностей, то  $= 1$ , и

$$h = \frac{h_0}{1 + \frac{c}{\lambda} \left[ 1 - e^{-\frac{l}{c}} \right]} \dots \dots \dots (11)$$

§ 3. Кривая напряженій поля. Покажемъ, насколько теорія согласна съ опытными данными.

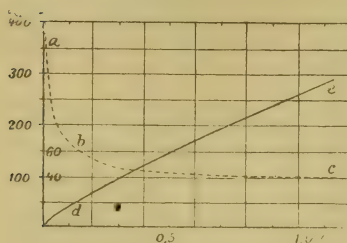
Мы должны ограничиться лишь тѣми изъ чрезвычайно многочисленныхъ опытныхъ изслѣдованій, въ которыхъ выполнено условіе равномернаго поля. Сюда относится случай разряда между плоскими пластинками или между шарами при условіи однако, что длина искры всегда ничтожна въ сравненіи съ ихъ діаметрами.

Черт. 1, который я беру изъ обстоятельнаго изслѣдованія Либиха <sup>1)</sup>, представляетъ результаты его измѣреній. Пунктирная кри-

<sup>1)</sup> G. Liebig. Phil. Mag. 24, p. 111. 1887.

вая  $abc$  есть кривая напряжений поля; на оси абсциссъ указаны длины искръ въ см.; числа слѣва отъ оси ординатъ обозначаютъ напряженія поля въ электрическихъ единицахъ  $CGS$ .

На чережѣ видно, что кривая во всѣхъ своихъ частяхъ обращена выпуклостью къ оси абсциссъ. Начинаясь на нѣкоторой вы-



Черт. 1.

сотѣ, она опускается сначала весьма быстро, затѣмъ все медленнѣе и, наконецъ, идетъ почти параллельно оси абсциссъ. Кривая, которую можно было бы нанести на основаніи измѣреній Байля <sup>1)</sup>, оказалась бы для большихъ искровыхъ длинъ совершенно параллельною оси абсциссъ.

Здѣсь обнаруживается то странное явленіе, что чѣмъ тоньше слой воздуха, тѣмъ большимъ должно быть электрическое напряженіе, чтобы пробить этотъ слой. Такъ, на примѣръ, для слоя толщиной всего въ 0,006 см. необходимо напряженіе поля въ 400 эл.-ст. ед.; для слоя же въ 0,5 см. достаточно уже напряженіе поля въ 108 ед. Съ другой стороны непонятно, почему при длинныхъ искрахъ увеличеніе искрового промежутка почти не влечетъ за собою измѣненія въ напряженіи поля необходимаго для пробиванія воздушнаго слоя.

Однако, такое загадочное соотношеніе между длиною искры и напряженіемъ поля является необходимымъ слѣдствіемъ урав. (11). Дифференцируя (11) по  $l$ , получаемъ:

$$\frac{dh}{dl} = -\frac{1}{h_0 \lambda} h^2 e^{-\frac{l}{c}}, \dots \dots \dots (12)$$

$$\frac{d^2 h}{dl^2} = \frac{1}{h_0 \lambda c} h^2 e^{-\frac{l}{c}} \left[ 1 + \frac{2hc}{h_0 \lambda} e^{-\frac{l}{c}} \right] \dots \dots \dots (13)$$

Принявъ, что уравненіе (11) представлено нѣкоторою кривою, выводимъ изъ уравненія (12) и (13) такія слѣдствія:

а) такъ какъ  $d^2 h/dl^2$  всегда положительна, то упомянутая кривая обращена своею выпуклостью къ оси абсциссъ;

<sup>1)</sup> J. Baille. Ann. de chim. et phys. 25, p. 517. 1882.



b) такъ какъ, далѣе,  $dh/dl$  всегда отрицательна, то теоретическая кривая напряженій поля спадаетъ;

c) подставивъ въ (12)  $l = \infty$ , получаемъ  $dh/dl = 0$ ; отсюда дѣдуется, что съ возрастаніемъ длины искры кривая асимптотически приближается къ прямой параллельной оси абсциссъ.

Мы видимъ, что на теоретической кривой воспроизводятся всѣ особенности кривой, получаемой изъ опыта, и притомъ независимо отъ того, какъ велики или малы могли бы быть коэффициенты  $\lambda_0$ ,  $\lambda$  и  $c$ .

Прежде чѣмъ перейти къ числовой обработкѣ результатовъ, выразимъ въ словахъ то, что представлено символически вышеприведенными формулами.

Теорія принимаетъ, что искровой разрядъ производится одновременно кинетическою и потенциальною энергіею; поэтому одинъ изъ этихъ видовъ энергіи долженъ расти, когда другой убываетъ. Электронъ въ электрическомъ полѣ, какъ падающій свинцовый шаръ, приобретаетъ тѣмъ большую живую силу, чѣмъ большимъ разгономъ могъ онъ воспользоваться. При достаточной высотѣ паденія, въ нашемъ случаѣ—длинѣ искры, достаточна уже и малая сила, чтобы сообщить электрону значительную энергію. Наоборотъ, сила должна быть очень большою, если искровой промежутокъ малъ, т. е. если электрону не хватаетъ разгона для полученія необходимой живой силы. Съ другой стороны, съ раздвиженіемъ электродовъ на какое угодно разстояніе скорость не возрастаетъ неопредѣленно; какъ извѣстно, тѣло, падающее въ сопротивляющейся средѣ, получаетъ, наконецъ, постоянную скорость, наступающую съ того момента, когда сопротивленіе станетъ равнымъ движущей силѣ. Поэтому при очень длинныхъ искрахъ электрическое напряженіе асимптотически приближается къ нѣкоторому конечному предѣлу.

§ 4. Максимальное напряженіе поля. Совсѣмъ иначе обстоитъ дѣло при весьма короткихъ искровыхъ промежуткахъ. Кривая  $ba$  на черт. 1 такъ круто поднимается вблизи оси ординатъ, что можно было бы предположить ея асимптотическое приближеніе къ этой оси. Къ такому же заключенію приводятъ и изслѣдованія Байля, а также и сэра В. Томсона <sup>1)</sup>. Но на основаніи этихъ изслѣдованій нельзя рѣшить, вѣрно ли такое заключеніе, такъ какъ они касаются

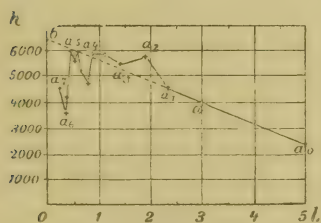
<sup>1)</sup> W. Thomson. Repr. of Papers on Electrost. p. 252. 1872.

<sup>2)</sup> F. Earhart. Phil. Mag. (6) 1. p. 153. 1901; P. Shaw. Proc. Roy. Soc. 73, p. 341. 1904.

искры все же довольно большой длины. Недавно Ирхартъ и Шоу<sup>2)</sup> низвели искровые промежутки до долей микрона; при этомъ оказалось, что при непрерывномъ уменьшеніи длины искры напряженіе поля приближается къ нѣкоторой конечной максимальной величинѣ, такъ что кривая напряженій поля пересѣкаетъ ось ординатъ подъ извѣстнымъ угломъ, на нѣкоторой опредѣленной высотѣ. Шоу исчисляетъ эту предѣльную величину  $h$  въ 150  $V$  на микронъ изъ своихъ измѣреній и въ 200  $V$  изъ измѣреній Ирхарта. Въ электростатическихъ единицахъ первая величина равна 5000 эл.-ст. ед. (на см.), вторая 6000 эл.-ст. ед.

Чтобы узнать, какой отвѣтъ относительно этого обстоятельства даетъ баллистическая теорія, подставимъ въ ур. (11)  $l = 0$ ; тогда получаемъ  $h = h_0$ . Подставивъ это значеніе  $h$  въ (2), имѣемъ  $mv^2/2 = 0$ ; иными словами, при исчезающе маломъ искровомъ промежуткѣ исчезаетъ и кинетическая энергія свободныхъ электроновъ.

При этомъ сила поля достигаетъ своего наибольшаго значенія  $h_0$ , которое по измѣреніямъ Шоу и Ирхарта находится между 5000 и 6000 эл.-ст. ед. Результатъ этотъ въ высшей степени важенъ. Отсюда слѣдуетъ, что постоянная  $h_0$  представляетъ собою то напряженіе поля, которое необходимо для образованія искры, если у электроновъ нѣтъ кинетической энергіи, т. е. то напряженіе поля, которое въ состояніи одно расщепить га-



Черт. 2.

По оси абсциссъ отложены  $l$  въ микронахъ, по оси ординатъ  $h$  въ эл.-ст. единицахъ.

зовую молекулу.

§ 5. Вычисленіе постоянныхъ. Только что приведенныя значенія  $h_0$  слѣдуетъ разсматривать лишь, какъ приблизительную оцѣнку этой величины, такъ какъ эти числа получаются изъ наблюденій надъ ничтожно малыми искровыми промежутками, при которыхъ измѣреніе дѣйствительной длины искры непремѣнно сопряжено съ громадными ошибками. Вѣрность этого доказывается сложнымъ видомъ кривой  $a_1 a_2 \dots a_3 \dots$  (черт. 2), выражающей ходъ измѣненія напряженія поля по наблюденіямъ Ирхарта. По моему мнѣнію, мы получимъ болѣе близкое къ истинѣ значеніе для  $h_0$ , если, не обращая вниманія на зигзагообразную часть кривой, воспользуемся лишь отрывкомъ  $a_0 a_1$ , имѣющимъ довольно правильный видъ. Продолживъ

этотъ отрѣзокъ прямолинейно, мы встрѣчаемъ ось ординатъ въ точкѣ  $b$ , на высотѣ  $h = 6400$ . Это число мы и примемъ пока за наибѣроятнѣйшее значеніе для  $h_0$ .

Относительно коэффиціента  $c$  мы не знаемъ ничего. Его дѣйствительное численное значеніе можетъ быть получено лишь мало по-малу по мѣрѣ развитія теоріи. Предварительно мы примемъ, что онъ постояненъ; при такомъ предположеніи его вычисленіе можетъ быть произведено слѣдующимъ образомъ.

Выберемъ на кривой напряженій поля двѣ точки съ координатами  $l_1, h_1$  и  $l_2, h_2$ , удовлетворяющими условію  $l_2 = 2l_1$ . Обозначимъ  $e - l_1/c = x$ ; тогда  $e - l_2/c = x^2$ . Уравненіе (11) для двухъ упомянутыхъ точекъ получаетъ видъ

$$\frac{h_0}{h_1} - 1 = \frac{c}{\lambda} \left( 1 - e^{-\frac{l_1}{c}} \right) = \frac{c}{\lambda} (1 - x), \dots \dots \dots (14a)$$

$$\frac{h_0}{h_2} - 1 = \frac{c}{\lambda} \left( 1 - e^{-\frac{l_2}{c}} \right) = \frac{c}{\lambda} (1 - x^2) \dots \dots \dots (14b)$$

Откуда слѣдуетъ

$$x = e - \frac{l_1}{c} = \frac{\frac{h_0}{h_2} - 1}{\frac{h_0}{h_1} - 1} - 1, \dots \dots \dots (15)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{\log e \cdot l_1} \log \left\{ \frac{1}{\frac{\frac{h_0}{h_2} - 1}{\frac{h_0}{h_1} - 1} - 1} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Исходя изъ этой величины для  $c$  и ур. (11), получаемъ

$$\lambda = c \frac{1 - e^{-\frac{l}{c}}}{\frac{h_0}{h_1} - 1} \dots \dots \dots (17)$$

Для вычисленія  $c$  и  $\lambda$  по этимъ формуламъ я воспользуюсь таблицей Ирхарта <sup>1)</sup>, содержащей результаты его измѣреній. Слѣдуетъ замѣтить, что въ этой таблицѣ длины искръ даны въ ди-

<sup>1)</sup> F. Earhart, l. c. p. 152.



нахъ волны натроваго свѣта и потенціалы въ вольтахъ; эти величины должны быть перечислены соотв. въ см. и электростатическія единицы; затѣмъ вычисляется напряженіе поля  $h$  по формулѣ  $hl = v$ , гдѣ  $v$  обозначаетъ измѣренную разность потенціаловъ между электродами. Это простое соотношеніе применимо для нашего случая, потому что поле равномерно. Согласно сказанному выше я выбираю изъ Ирхартовой таблицы двѣ точки со слѣдующими координатами:

$$\begin{aligned} l_1 &= 0,001 \text{ см.}, \quad l_2 = 0,002 \text{ см.} \\ h_1 &= 1300 \text{ эл.-ст.}, \quad h_2 = 800 \text{ эл.-ст.} \end{aligned}$$

Подставивъ эти числа вмѣсто  $l_1$ ,  $h_1$  и  $h_2$  и число 6400 вмѣсто  $h_0$  въ ур. (16), получаемъ

$$c = 0,0041 \text{ см.} = 41 \text{ микронъ} \dots \dots \dots (17a)$$

Таково значеніе  $c$  въ первомъ приближеніи. Подставивъ наконецъ, это число въ (17), получаемъ для  $\lambda$  слѣдующее выраженіе

$$\lambda_{\text{см}} = 0,0041 \frac{1 - e^{-\frac{l}{0,0041}}}{\frac{6400}{h} - 1} \dots \dots \dots (17b)$$

Выразивъ  $\lambda$ ,  $c$  и  $l$  въ микронахъ, имѣемъ

$$\lambda_{\mu} = 41 \frac{1 - e^{-\frac{l}{41}}}{\frac{6400}{h} - 1} \dots \dots \dots (17c)$$

По теоріи  $\lambda$  должно оставаться постояннымъ при измѣненіи  $h$  и  $l$ . Слѣдующая таблица показываетъ, что это требованіе теоріи совершенно выполняется.

Въ таблицѣ I (стр. 375) обозначаютъ:

- $L$  длину искры въ длинахъ волны натроваго свѣта. Этотъ столбецъ приведенъ мною для того, чтобы легче было справляться въ таблицѣ Ирхарта.
- $l$  ту же длину искры въ микронахъ;
- $v$  разрядный потенціалъ въ вольтахъ, по измѣреніямъ Ирхарта;
- $h$  напряженіе поля, вычисленное отсюда въ эл.-ст. единицахъ;
- $\lambda$  опредѣляемую постоянную, вычисленную по форм. (17b) въ микронахъ.

§ 6. Графика потенціаловъ. На черт. 1 сплошная линія представляетъ кривую разрядныхъ потенціаловъ по Либиху. Числа справа отъ оси ординатъ обозначаютъ величины разности потенціаловъ

въ эд.-ст. единицахъ. Въ тѣхъ предѣлахъ длинъ искры, къ которымъ относятся изслѣдованія Либиха, ходъ кривой очень простъ; кривая непрерывно поднимается, обратившись легкою вогнутостью къ оси абсциссъ. При очень большихъ искровыхъ промежуткахъ кривая обращается почти въ прямую линію, такъ что разрядные по-

Таблица 1.

$L$	$\bar{l}$	$v$	$h$	$\lambda$
13,5	7,96	350	1465	2,2
14,0	8,26	360	1453	2,2
16,0	9,44	360	1271	2,1
17,5	10,3	400	1291	2,3
18,5	10,9	408	1246	2,3
20,0	11,8	408	1152	2,3
22,0	13,0	416	1068	2,2
28,5	13,8	454	900	2,2
31,5	18,6	460	825	2,2
39,0	23,0	512	742	2,3
52,0	30,7	556	604	2,3
64,0	37,8	604	533	2,2
77,0	45,4	664	487	2,3
78,5	46,3	670	482	2,3
99,0	58,4	712	416	2,2
119,0	70,5	820	388	2,2
125,0	73,7	864	391	2,2
164,0	96,6	986	341	2,1
185,0	109,0	1080	331	2,1
Среднее . . . .				2,2

тенціалы становятся почти пропорціональными длинѣ искры. Первоначально полагали, что ходъ этой кривой можетъ быть представленъ гиперболическою формулой; но оказалось, что даже въ тѣхъ узкихъ предѣлахъ длинъ искры, къ которымъ относятся изслѣдованія Либиха, а также Байля, непримѣнимы ни гиперболическая, ни параболическая формулы.

Посмотримъ, какъ баллистическая теорія описываетъ ходъ кривой потенціала.

Подставляемъ въ (11)  $h = v/l$ , тогда получаемъ

$$v = \frac{h_0 l}{1 + \frac{c}{\lambda} \left( 1 - e^{-\frac{l}{c}} \right)} \dots \dots \dots (18)$$

Дифференцируемъ это уравненіе по  $l$

$$\frac{dv}{dl} = \left( 1 + \frac{c}{\lambda} \right) \frac{h_0^2}{h_0} e^{-\frac{l}{c}} \left[ e^{-\frac{l}{c}} - \frac{1 + \frac{l}{c}}{1 + \frac{\lambda}{c}} \right] \dots \dots \dots (19)$$

Изслѣдуемъ биномъ въ скобкахъ, чтобы опредѣлить знакъ правой части. Мы имѣемъ

$$e^{\frac{l}{c}} = 1 + \frac{l}{c} + \frac{1}{2} \frac{l^2}{c^2} + \dots$$

Это разложеніе показываетъ, что  $el/c$  всегда больше, чѣмъ  $1 + l/c$ ; и подавно

$$e^{\frac{l}{c}} > \frac{1 + \frac{l}{c}}{1 + \frac{\lambda}{c}}.$$

Слѣдовательно, разность въ скобкахъ и производная  $dv/dl$  положительны. Теоретическая кривая потенціаловъ есть кривая поднимающаяся.

Если  $l$  очень велика въ сравненіи съ  $c$ , то  $e^{-l/c}$  въ знаменателѣ уравненія (18) ничтожно мало въ сравненіи съ 1. Тогда

$$v = \frac{h_0}{1 + \frac{c}{\lambda}} l \dots \dots \dots (20)$$

Уравненіе (20) представляетъ прямую, такъ какъ  $h_0$  и  $\lambda$  постоянны, и  $c$  предположена постоянною. Мы видимъ, что для большихъ искровыхъ промежутковъ теоретическая кривая потенціаловъ идетъ прямолинейно, что совершенно согласно съ опытомъ.



§ 7. Изгибъ на графикѣ потенціаловъ. Гораздо сложнѣе измѣненіе искрового потенціала въ непосредственной близости къ нулевой точкѣ. По Ирхарту <sup>1)</sup> при весьма малыхъ искровыхъ промежуткахъ кривая идетъ слѣдующимъ образомъ: при искрахъ длиною отъ 0,3  $\mu$  до 1,8  $\mu$  искровой потенціалъ почти пропорціоналенъ длинѣ искры, такъ что кривая идетъ почти прямолинейно; и отъ 2,4  $\mu$  потенціалъ опять представляется прямою линією, образующею однако значительно меньшій уголъ съ осью абсциссъ, чѣмъ первая. Между названными участками, т. е. съ 1,8 до 2,4  $\mu$ , кривая испытываетъ быстрый переломъ (a sudden bend), такъ что въ общемъ потенціалъ изображается линією, концы которой прямолинейны, средняя же часть согнута на подобіе колѣна (knee).

Это колѣно есть лишь ясное выраженіе той неправильности въ ходѣ разряднаго потенціала при весьма малыхъ искровыхъ длинахъ, которая была давно уже подмѣчена и вызывала большое удивленіе. Много труда и времени потратили изслѣдователи, стараясь согласовать эту неправильность съ предвзятымъ убѣжденіемъ, что разрядный потенціалъ долженъ быть пропорціоналенъ длинѣ искры. Сначала предполагали, что газы уплотняются на поверхности электродовъ и пріобрѣтаютъ большую способность изоляціи; эта гипотеза послужила поводомъ къ цѣлому ряду цѣнныхъ опытныхъ изслѣдованій. Оказалось однако <sup>2)</sup>, что предполагаемая атмосфера около электродовъ должна обладать такими поразительно большими плотностью и протяженіемъ, какихъ раньше не было обнаруживаемо на поверхностяхъ тѣлъ. Кромѣ того нѣсколько позднѣе было доказано Ирхартомъ <sup>3)</sup>, что съ разрѣженіемъ воздуха, окружающаго электроды, изгибъ на кривой потенціаловъ вблизи нулевой точки не сглаживается, а, наоборотъ, становится рѣзче. Тогда стали прибѣгать къ водородной атмосферѣ и даже къ водяному слою на поверхности электродовъ; попутно была опредѣлена и толщина водяного слоя въ 2  $\mu$ .

По баллистической теоріи изгибъ на кривой потенціаловъ вблизи нулевой точки является прямымъ слѣдствіемъ ур. (18). Это показываетъ таблица II, вычисленная мною для тѣхъ искровыхъ длинъ, среди которыхъ выступаетъ этотъ рѣзкій изгибъ на кривой потен-

<sup>1)</sup> F. Earhart. l. c. p. 152.

<sup>2)</sup> A. Heydweiller. Ann. d. Phys. 40, p. 465—496. 1890.

<sup>3)</sup> F. Earhart. l. c., p. 154—156.

ціаловъ. Въ этой таблицѣ обозначаютъ:  $l$ —длину искры въ микро-  
нахъ,  $v$ —разрядный потенциалъ въ вольтахъ, вычисленный по формулѣ

$$v = \frac{300 h_0 \cdot 10^{-4} l}{1 + \frac{e}{\lambda} \left( 1 - e^{-\frac{l}{c}} \right)} \dots \dots \dots (21)$$

причемъ  $h_0 = 6400$  эд.-ст,  $c = 41 \mu$ ,  $\lambda = 2,2 \mu$ .

ТАБЛИЦА II.

$l$	$v$	$l$	$v$	$l$	$v$
1	133	7,5	352	40	614
2	204	10	385	50	685
3	250	15	432	60	755
4	282	20	472	80	912

На основаніи этой таблицы построена теоретическая графика потенциаловъ (черт. 3). На томъ же чертежѣ обозначены точками разрядные потенциалы, измѣренныя Ирхартомъ, соответственно ихъ длинамъ искръ (въ вольтахъ и микронахъ).

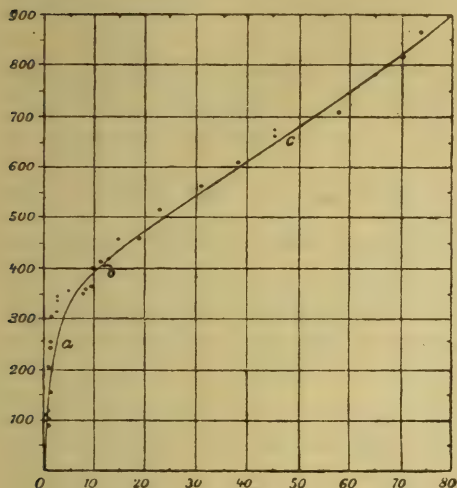
Одного взгляда на чертежъ достаточно, чтобы убѣдиться въ томъ, что загадочный изгибъ между  $a$  и  $b$  рѣзко выраженъ на теоретической кривой, и что точки тѣсно прилегаютъ съ обѣихъ сторонъ къ теоретической кривой.

§ 8. Сопротивленіе перехода. Въ работахъ послѣдняго времени встрѣчается понятіе о сопротивленіи перехода между металлами и газами, которое обуславливается будто бы тѣмъ обстоятельствомъ, что для образованія искры необходима конечная и довольно значительная разность потенциаловъ даже и въ томъ случаѣ, если слой газа между электродами бесконечно тонокъ <sup>1)</sup>. Это воззрѣніе осно-

<sup>1)</sup> Orgler. Ann. d. Phys. 1, p. 169. 1900; F. Ritter. Ann. d. Phys. 14, p. 127. 1904.

вывалось на слѣдующемъ разсужденіи. Разсматривая кривую, выражающую зависимость разряднаго (потенціала отъ длины искры, приходили къ выводу, что эта кривая направлена не къ началу координатъ, а къ нѣкоторой точкѣ оси ординатъ, находящейся около 300 V.

Такое экстраполированіе кривой потенциала можно было допустить



Черт. 3.

раньше, пока наблюденія относились исключительно къ слабо искривленной части кривой, и наблюдений для искры меньше 15  $\mu$  не было вовсе.

Теперь же мы знаемъ изъ опытовъ Ирхарта и Шоу, а также изъ баллистической теоріи, что кривая потенциала не направлена къ «начальной разности потенциаловъ» 300 вольтъ, но внезапно мѣняетъ свое направленіе и идетъ къ началу координатъ. По-

этому теперь въ такой же мѣрѣ не можетъ быть и рѣчи о какомъ-либо сопротивленіи перехода между металломъ и газомъ, какъ и о предполагаемыхъ электродныхъ атмосферахъ. Само собою ясно, что теоріи, основанныя на этихъ гипотезахъ теряютъ свое право на существованіе.

§ 9. Опредѣленіе  $c$  во второмъ приближеніи. До сихъ поръ мы предполагали, что введенная нами въ основныя уравненія формула Ньютона (3) строго вѣрно выражаетъ механическое сопротивленіе окружающей среды. Однако изъ многочисленныхъ опытовъ извѣстно, что сопротивленіе среды не просто пропорціонально квадрату скорости. Поэтому возникаетъ вопросъ, какую поправку надо ввести въ наши уравненія, чтобы уменьшить ошибку, происходящую отъ несовершенства ньютоновой формулы.

Допустимъ, что мы производимъ опыты не надъ электронами, а надъ обыкновеннымъ свинцовымъ шаромъ. Шаръ падаетъ съ нѣкоторой высоты  $l$  въ воздухъ плотности  $\delta$ . Черезъ время  $t$  онъ



достигаетъ пола. Мы можемъ опытнымъ путемъ установить зависимость между этими величинами и изобразить результаты наблюдений въ видѣ таблицы. Съ другой стороны, мы можемъ теоретически разобрать то же движеніе, примѣняя формулу  $f = \rho u^2 \delta$ .

Сравнивая результаты опыта и теоріи, мы навѣрное замѣтимъ, что  $p$  не есть величина постоянная, а зависитъ отъ высоты паденія, или вѣрнѣе массы воздуха, вытѣсненной шаромъ при его движеніи, и пропорціональной произведенію  $l\delta$ . Поэтому  $p$  должно быть функціей  $l\delta$ .

Въ разсматриваемомъ нами явленіи искрового разряда высотой паденія электрона является длина искры. Поэтому и въ нашихъ формулахъ  $p$  есть функція  $l\delta$ . А такъ какъ по уравненію (8)

$c = \frac{m}{2p}$ , то и  $c$  должно быть функціей  $l\delta$ . Что касается вида этой функціи, то онъ, конечно, можетъ быть найденъ только изъ данныхъ опыта.

Обсужденіе всѣхъ извѣстныхъ мнѣ опытныхъ изслѣдованій привело меня къ слѣдующему виду этой функціи

$$c = a \log \left( 1 + \frac{l\delta}{b} \right), \dots \dots \dots (22)$$

гдѣ  $\log$  обозначаетъ обыкновенный логариемъ;  $a$  и  $b$  суть длины. Эти длины въ весьма широкихъ предѣлахъ длинъ искры и плотностей газа можно считать постоянными. Напримѣръ, для всей области длинъ искръ, изслѣдованныхъ Либихомъ, Байлемъ и Ирхартомъ, можно считать

$$a = 43 \mu, v = 8 \mu \dots \dots \dots (22a)$$

Итакъ, выражая  $l$  и  $c$  въ микронахъ, мы имѣемъ

$$c = 43 \log \left( 1 + \frac{l\delta}{8} \right) \dots \dots \dots (22b)$$

Если разрядъ происходилъ при средней плотности воздуха, то

$$c = 43 \log \left( 1 + \frac{l}{8} \right) \dots \dots \dots (22c)$$

§ 10. Зависимость между разрядными потенциаломъ и длиною искры. Съ помощью этой болѣе точной формулы (22с) можно изъ основнаго уравненія (18) вычислить теоретическія значенія потенциаловъ, необходимыхъ для искрового разряда въ атмосферномъ воздухѣ и въ однородномъ полѣ. Таблица III (стр. 365) представляетъ возможность сравнить окончательный результатъ теоріи съ данными опыта. Принимая во вниманіе неизбежныя ошибки измѣренія (въ таблицѣ онѣ ясно обнаруживаются въ видѣ различій данныхъ разныхъ экспериментаторовъ) нельзя не признать, что лучшаго совпаденія теоріи и опыта трудно было и ожидать.

## Часть вторая.

11 <sup>1)</sup>. Законъ Пашена. Въ предыдущемъ мы предполагали плотность газа постоянною и имѣли въ виду, какъ случай, наиболѣе изученный, плотность атмосфернаго воздуха, принятую за единицу. Теперь обращаемся къ вопросу о томъ, какъ измѣняется разрядный потенциалъ съ измѣненіемъ плотности даннаго газа. Извѣстно, что Пашень <sup>2)</sup> на основаніи своихъ опытовъ пришелъ къ заключенію, что разрядный потенциалъ опредѣляется произведеніемъ длины искрового промежутка на плотность газа.

Дальнѣйшія изслѣдованія показали, что эта простая зависимость удовлетворяется лишь при большихъ длинахъ искры или большихъ плотностяхъ газа. Баллистическая теорія приводитъ къ закону Пашена для искры въ этихъ условіяхъ, объясняетъ его физическое значеніе и позволила бы опредѣлить предѣлы его примѣненія, еслибы опытные данныя были достаточно согласны между собою для точнаго опредѣленія тѣхъ постоянныхъ, которыя входятъ въ формулы нашей теоріи; въ настоящее время этого нѣтъ, такъ какъ различіе въ опытныхъ результатахъ Либиха, Байля, Фрейберга даже относительно искръ подъ нормальнымъ давленіемъ и не очень короткихъ достигаетъ 20% измѣряемой величины; относительно весьма короткихъ искръ разногласіе еще большее, и потому въ особенности не точно опредѣленіе величины  $h_0$ .

Съ увеличеніемъ длины искры напряженіе поля  $h$  становится все болѣе незначительнымъ въ сравненіи съ  $h_0$ ; такъ, уже при

<sup>1)</sup> Сводка §§ 11 и 12 по черновымъ наброскамъ автора сдѣлана В. К. Лебединскимъ.

<sup>2)</sup> Paschen. Ann. d. Phys. 37, p. 79. 1889.

ТАБЛИЦА III.

Длина искры. l см.	Разрядный потенциалъ в эл. ст.				
	Вычислен.	Измѣренны й.			
		Либихъ.	Байль.	Ир- хартъ.	Фрей- бергъ <sup>1)</sup> .
0,0025	1,92		1,90	1,74	
50	2,39		2,51	2,28	
75	2,79		2,81	2,90	
0,01	3,17	3,26	3,16	3,37	
2	4,65	4,65	4,51		
3	6,10	6,19	6,22		
4	7,51	8,16	7,32		
5	8,89	9,61	8,71		
6	10,22	10,82	9,84		
7	11,52	11,95	11,20		
8	12,77	12,82	12,38		
9	14,05	13,79	13,44		
0,1	15,28	15,00	14,70		14,48
2	26,84	26,30	25,54		25,13
3	37,57	37,27	35,35		35,57
4	47,82	47,82	44,74		45,55
5	57,75	57,95	54,42		54,31
6	67,43	67,77	63,82		63,53
7	76,90	77,99	73,78		—
8	86,22	87,77	84,86		81,55
9	95,39	97,12	94,72		—
1,0	104,4	105,58	105,50		96,00
1,1	113,4	113,64			
1,144	117,3	9117,4			

<sup>1)</sup> J. Freiberg. Wied. Ann. 38. p. 255. 1889.



$l=0,01$  см.  $h=330$  (срав. черт. 1 и таблицу 1), т. е. почти всего  $50\%$  отъ величины  $h_0$ . Слѣдовательно для достаточно длинныхъ искръ величиною  $h$  можно пренебрегать въ сравненіи съ  $h_0$  и, какъ показываетъ ур. (2), принимать живую силу электрона, производящаго іонизирующее дѣйствіе, за постоянную:

$$\frac{mu^2}{2} = h_0 \varepsilon \lambda. \quad (23)$$

Иначе говоря, вся работа  $w$  (форм. 1 а) расщепленія молекулы производится живою силою іонизирующаго электрона. Мы приходимъ къ выводу, что во всѣхъ достаточно длинныхъ искрахъ живая сила, а, значитъ, и скорость электрона должна быть одною и тою же. Это утвержденіе находится въ согласіи съ тѣмъ выводомъ баллистической теоріи, что при достаточной длинѣ искрового промежутка нѣкоторое минимальное напряженіе поля развиваетъ въ электронѣ живую силу, величина которой опредѣляется тою скоростью, при которой движущая сила равна силѣ сопротивленія среды (см. конецъ § 3), т. е. по уравн. 3:

$$p u^2 \delta = h \varepsilon. \quad (24)$$

Изъ этихъ двухъ уравненій получаемъ:

$$p \delta \frac{2 h_0 \varepsilon \lambda}{m} = h \varepsilon. \quad (25)$$

Сокративъ по  $\varepsilon$  и положивъ  $2 p h_0 \lambda / m = k$ , получаемъ  $h = k \delta$  или, наконецъ, для равномернаго поля:

$$v = k l \delta. \quad (26)$$

Такимъ образомъ мы приходимъ къ закону Пашена. Мы видимъ, что физическимъ условіемъ его вѣрности является постоянство предѣльной скорости, приобретаемой электрономъ при его движеніи въ средѣ съ сопротивленіемъ; это постоянство при маломъ  $\delta$  достигается при большихъ  $l$ , и при малыхъ  $l$  — достаточнымъ увеличеніемъ  $\delta$ ; таковы именно условія искры, при которыхъ законъ Пашена удовлетворяется на опытѣ.

Замѣтимъ, что произведеніе  $l \delta$  по баллистической теоріи мѣритъ вытѣсненную электрономъ массу газа и вовсе не имѣетъ отношенія къ «электрической крѣпкости», представленію, которое защищаетъ теорія сопротивленія перехода.

§ 12. Минимумъ потенциала. Исслѣдованія Карра <sup>1)</sup> показываютъ, что съ уменьшеніемъ  $l \delta$  разрядный потенциалъ уменьшается до

<sup>1)</sup> Carr. Proc. Roy. Soc. 121, p. 374. 1903.

350 V, получая это значеніе при нѣкоторой опредѣленной величинѣ  $l\delta$  независимо отъ величинъ отдѣльных множителей, входящихъ въ это произведеніе.

По баллистической теоріи съ уменьшеніемъ  $l\delta$ , т. е. колонны газа, вытѣсняемой электрономъ при своемъ движеніи, разрядный потенціалъ приближается (ур. 10) къ величинѣ:

$$v = hl = \frac{h_0 l}{1 + \frac{l}{\lambda}} = \frac{h_0}{\frac{1}{l} + \frac{1}{\lambda}} \dots \dots \dots (27)$$

Исслѣдованія Карра относятся къ  $l$  въ предѣлахъ отъ 1000 до 10000  $\mu$ ; принимая  $\lambda$  равнымъ 2,2  $\mu$ , какъ было получено выше (§ 5), мы можемъ пренебрегать величиною  $\frac{1}{l}$  въ сравненіи съ  $\frac{1}{\lambda}$ ; въ такомъ случаѣ для величины, къ которой приближается разрядный потенціалъ съ уменьшеніемъ  $l\delta$ , получаемъ значеніе:

$$v = h_0 \lambda, \dots \dots \dots (28)$$

не зависящее отъ  $l$  и  $\delta$ .

Вычислимъ это значеніе, подставивъ вмѣсто  $h_0$  и  $\lambda$  величины, полученные нами въ § 5, и выразивъ  $\lambda$  въ см.

$$v = 6400 \cdot 300 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} = 420 \text{ V.}$$

Отличіе этой теоретически вычисленной величины отъ той, которая была получена на опытахъ Карромъ, можетъ объясниться не-точностью опредѣленія  $h_0$ , а слѣдовательно и  $\lambda$ . Если, обратно, опредѣлить  $\lambda$ , принявъ  $v=350 \text{ V}$  и  $h_0=5500$ , какъ среднее изъ двухъ величинъ, вычисленныхъ Ирхартомъ (§ 4), то получаемъ  $\lambda=2,12$ .

Изъ наблюденій Карра слѣдуетъ, что  $v=350 \text{ V}$  представляетъ собою минимальный разрядный потенціалъ, что съ дальнѣйшимъ уменьшеніемъ величины  $l\delta$  разрядный потенціалъ возрастаетъ.

Съ точки зрѣнія баллистической теоріи при  $\delta=0$  разрядный потенціалъ долженъ быть безконечно великъ, т. к. ни при какомъ напряженіи электрическаго поля не можетъ произойти въ пустотѣ, въ отсутствіи матеріи, расщепленіе молекулы, которое по нашей теоріи представляется основнымъ процессомъ въ образованіи искры; тотъ же выводъ долженъ быть сдѣланъ и относительно предѣльной величины  $l=0$ .

Для образованія искры іонизирующій электронъ долженъ при своемъ движеніи вытѣснить столбъ газа, большій нѣкотораго минимальнаго. Назовемъ  $\rho$  то наименьшее количество газа, которое необходимо для образованія искры въ искровомъ промежуткѣ, въ цилиндрѣ съ основаніемъ, равнымъ 1 кв. см. и перпендикулярнымъ силовому полю, и обозначимъ:

$$\rho = \alpha \delta. \quad (29)$$

Принявъ это во вниманіе, въ ур. (6) мы должны подѣ  $l$  разумѣть не дѣйствительную длину искрового промежутка ( $l$ ), но разность  $l' = l - \alpha = l - \frac{\rho}{\delta}$ . Тогда получаемъ:

$$h = \frac{h_0}{1 + \frac{c}{\lambda \delta} \left[ 1 - e^{-\frac{l' \delta}{c}} \right]}. \quad (30)$$

Для вычисленія  $v$  мы должны, конечно, по прежнему умножить  $h$  на дѣйствительную длину искрового промежутка.

Переходя въ очень малымъ величинамъ  $l' \delta$ , получаемъ:

$$v = \frac{h_0 \lambda l}{\lambda + l - \frac{\rho}{\delta}}. \quad (31)$$

Эта формула показываетъ, что съ уменьшеніемъ  $\delta$  разрядный потенциалъ возрастаетъ.

Изложенное въ этомъ параграфѣ еще съ иной стороны подтверждаетъ непримѣнимость закона Пашена ко всякимъ условіямъ искры, измѣняемымъ въ сколь угодно широкихъ предѣлахъ: вслѣдствіе существованія минимума потенциала при измѣненіи  $\delta$  для двухъ различныхъ  $\delta$  и одной и той же  $l$ , т. е. для двухъ различныхъ величинъ  $l \delta$  разрядный потенциалъ можетъ оказаться однимъ и тѣмъ же, если оба значенія  $\delta$  находятся по разныя стороны отъ того, которому соотвѣтствуетъ минимумъ потенциала.

§ 13 <sup>1)</sup>. Примѣненіе теоріи искры къ ученію о мірѣ электроновъ. Всѣ наши предыдущія заключенія были независимы отъ того, какъ велики или малы зарядъ и масса электрона.

<sup>1)</sup> Матеріалъ этого параграфа былъ вполне обработанъ авторомъ и изложенъ (въ нѣсколькихъ версіяхъ) на нѣмецкомъ языкѣ. Переводъ сдѣлалъ В. К. Лебединскимъ.

*В. К. Лебединский*



Если же мы припишем этимъ величинамъ опредѣленные значенія, то можемъ вывести на основаніи нашей теоріи нѣсколько интересныхъ слѣдствій.

Чтобы держаться чего либо опредѣленнаго, примемъ слѣдующія значенія:

$$\epsilon = 3 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст.}, m = 0,6 \cdot 10^{-27} \text{ гр.}, \frac{\epsilon}{m} = 5 \cdot 10^{17} \text{ эл.-ст.}$$

а) *Размѣръ газовой молекулы.* Согласно іонной гипотезѣ каждая газовая молекула состоитъ изъ двухъ іоновъ съ за рядами  $+\epsilon$  и  $-\epsilon$ . Примемъ, что сила, связывающая эти іоны, складывается изъ двухъ силъ: электрическаго притяженія между зарядами  $+\epsilon$  и  $-\epsilon$  и отталкивательной силы,  $s$ , уравнивающей первую. Если обозначимъ разстояніе между іонами молекулы чрезъ  $r$ , то равнодѣйствующая сила равна  $(\epsilon^2/r^2) - s$ . Когда молекула находится въ электрическомъ полѣ съ напряженіемъ  $h_0$ , то электрическая сила  $h_0 \epsilon$  стремится раздѣлить іоны. Въ моментъ расщепленія молекулы  $(\epsilon^2/r^2) - s = \epsilon h_0$ . Отсюда слѣдуетъ, что:

$$r = \frac{\epsilon}{(\epsilon h_0 + s)^{1/2}} \quad \dots \dots \dots (32)$$

Мы получаемъ наибольшее значеніе для  $r$ , если  $s=0$ ; тогда  $r = (\epsilon/h_0)^{1/2}$ .

Если подставить вмѣсто  $h_0$  число 6400 и вмѣсто  $\epsilon$  и  $m$  выше приведенныя величины, то получаемъ  $r = 2 \cdot 10^{-7}$  см. Этотъ высшій предѣлъ для діаметра газовой молекулы совпадаетъ по порядку своей величины съ тѣмъ, который вычисляютъ въ кинетической теоріи газовъ, исходя изъ явленія ожиженія газовъ.

б) *Работа расщепленія.* Сила, необходимая для расщепленія молекулы, равна  $h_0 \epsilon = 6400 \cdot 3 \cdot 10^{-10} = 1,9 \cdot 10^{-6}$  динъ.

Если подставить въ уравненіе (1а) соответственныя числовыя значенія, то получаемъ  $w = 6400 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,00022 = 4 \cdot 10^{-10}$  эрга. Такова работа, необходимая для расщепленія газовой молекулы.

Эта работа въ 300 разъ меньше той, помощью которой атомъ водорода можетъ быть выдѣленъ изъ своего соединенія съ кислородомъ въ водѣ.

с) *Скорость іонизирующаго электрона.* По уравненію (2) скорость свободного электрона въ моментъ разряда:

$$u = \sqrt{\frac{2}{m}(h_0 - h)\epsilon\lambda} \quad \dots \dots \dots (33)$$

Эта скорость имѣетъ наибольшую величину, когда напряженіе поля  $h$  наименьшее. По Либиху, наименьшее наблюдавшееся имъ напряженіе поля равно 102,7 эл.-ст. при искрѣ въ 1,144 см. длиною. Подставимъ это значеніе  $h$  и остальные величины, принятые нами, въ выше приведенное уравненіе; тогда получаемъ  $u =$   
 $= 1,1 \cdot 10^9 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$

Такимъ образомъ мы приходимъ къ замѣчательному результату: въ искровомъ разрядѣ въ газѣ при атмосферномъ давленіи электроны приобрѣтаютъ скорость того же порядка, какъ и въ Круксовыхъ трубкахъ. Это служитъ доказательствомъ тому, что въ газахъ, въ высшей степени разрѣженныхъ, электроны приобрѣтаютъ такую громадную скорость не по причинѣ свободнаго пути, представляющагося для нихъ, но скорѣе по той причинѣ, что такія скорости для нихъ безусловно необходимы, чтобы произвести расщепленіе частицы, все равно—въ плотномъ или разрѣженномъ газѣ, и въ особенности, если поле большого напряженія не служитъ имъ подмогою.

д) *Періоды молекулъ.* Согласно всему, что мы знаемъ объ ионныхъ явленіяхъ, становится вѣроятнымъ, что масса положительнаго іона несравненно больше массы отрицательнаго.

Поэтому позволительно разсматривать газовую молекулу, какъ планетную систему, въ которой положительный іонъ играетъ роль солнца, а отрицательный іонъ или электронъ, какъ планета, вращается вокругъ центральнаго тѣла. Если обозначимъ чрезъ  $T$  время обращенія, чрезъ  $u_1$  скорость движенія по орбитѣ и чрезъ  $r$  разстояніе между двумя названными тѣлами, то можемъ написать уравненіе:

$$2 \pi r = u_1 T. \dots \dots \dots (34)$$

Извѣстно далѣе, что планета, описывающая круговую орбиту, должна приобрѣсти въ  $\sqrt{2}$  разъ большую скорость, чтобы совершенно освободиться отъ притягательнаго дѣйствія центральнаго тѣла и по параболѣ удалиться въ бесконечность.

Въ нашемъ случаѣ скорость, расщепляющая молекулу, равна  $1,1 \cdot 10^9 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ . Для момента расщепленія должно, слѣдовательно, быть удовлетвореннымъ уравненіе:

$$1,1 \cdot 10^9 = u_1 \sqrt{2}.$$

Изъ двухъ послѣднихъ уравненій получаемъ:

$$\sqrt{2} \cdot 2 \pi r = 1,1 \cdot 10^9 \cdot T.$$

Подставивъ  $r=2 \cdot 10^{-7}$  см., имѣемъ  $T=1,6 \cdot 10^{-15}$  сек.—періодъ, который по порядку своей величины равенъ періоду одного изъ свѣтовыхъ колебаній.

Замѣтимъ, что мы выбрали для  $r$  наибольшее значеніе; взявъ для него другое меньшее значеніе, мы получимъ болѣе короткій періодъ.

Изъ предыдущаго понятно, почему для образованія искры скорость свободнаго іона должна быть порядка  $10^9 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ , каковабы ни была степень разрѣженія газа. Необходима именно столь большая скорость, чтобы электроны нейтральной газовой молекулы были сброшены съ круговой орбиты на параболическій или гиперболическій путь. При этомъ молекула распадается на свободные іоны, излучая свѣтъ.

Если же скорость соударенія меньше, чѣмъ  $u_1 \sqrt{2}$ , то круговые пути измѣняются лишь въ болѣе или менѣе растянутые эллипсы. Въ этомъ и заключается *іонизація* газа. Когда электронъ находится въ наибольшемъ удаленіи отъ центральнаго іона, такъ сказать, въ афеліи своего эллиптического пути, притяженіе со стороны центрального тѣла слабо; и тогда достаточна сравнительно небольшая электрическая сила или незначительная кинетическая энергія, напр. энергія свѣтовыхъ или X—лучей, чтобы отдѣлить электронъ отъ центрального положительнаго іона и перевести его въ сферу дѣйствія другого свободнаго іона или нейтральной молекулы. Такимъ образомъ въ іонизированномъ газѣ іоны могутъ передвигаться съ незначительною среднею скоростью по направленію электрической силы, хотя и слабой, отъ одной системы іоновъ къ другой и производить *токъ іонизаціи*. Если же іонизированный газъ будетъ предоставленъ самому себѣ, то электроны, двигающіеся по эллиптическимъ орбитамъ, подѣ дѣйствіемъ взаимныхъ столкновений возвращаются къ устойчивому состоянію обращенія по кругамъ. Ионизированныя молекулы становятся снова нейтральными.

§ 14 <sup>1)</sup>. Сравненіе съ опытными данными. Для довольно большихъ значеній  $l\delta$  (превышающихъ 100) оказываются вполне подходящими формулы, данныя въ I части, а именно (10) и (18).

<sup>1)</sup> Этотъ параграфъ составленъ Б. П. Вейнбергомъ на основаніи большого числа листовъ съ черновыми вычисленіями Ф. Н. Шведова. Покойному Ф. Н. не



Такъ, напр., данныя Орглера <sup>2)</sup> очень близко выражаются этою формулою, какъ показываетъ таблица IV, гдѣ соответственно определенной длинѣ искры  $l$  въ микронахъ и давленію, выраженному въ доляхъ давленія въ 756 мм. ртутнаго столба при  $18^\circ$ — $\delta$ —и въ мм. ртутнаго столба— $p$ —приведены отношеніе наблюденнаго  $v$  къ теоретическому.

Т а б л и ц а IV.

$\frac{l}{p}$		400	600	800	1000	2000	3000	4000	5000
92	750	1·005	0·996	0·997	1·003	1·026	1·033	1·027	1·014
60	650	1·006	0·929	0·992	0·995	1·015	1·022	1·022	1·012
27	550	1·006	1·000	1·002	1·006	1·021	1·028	1·022	1·011
95	450	1·032	1·030	1·022	1·011	1·027	1·033	1·025	1·011
63	350	1·011	1·030	1·025	1·025	1·031	1·037	1·029	1·017
31	250	0·983	0·996	1·005	1·019	1·039	1·013	1·029	1·041
98	150	—	0·987	1·021	1·041	1·072	1·059	1·046	1·055
32	100	—	0·856	0·914	0·958	1·065	1·065	1·057	1·058
79	60	—	0·768	0·822	0·884	1·026	1·078	1·090	1·087
53	40	—	0·706	0·772	0·827	0·993	1·070	1·095	1·105
26	20	—	—	—	—	0·926	1·035	1·082	1·106
ближе для $p$ 750 до 100.		1·007	0·978	0·997	1·007	1·037	1·036	1·032	1·027

Согласіе еще болѣе увеличивается, если ввести поправку, при-  
одящую разрядный потенциалъ между шариками къ разрядному  
потенціалу между плоскостями, по приблизительной формулѣ

$$v_{\text{плоск.}} = (1 - 0\cdot00004 \, l) v_{\text{набл.}} \dots \dots \dots (35)$$

удалось дойти до отысканія одной общей формулы, которая обхватывала бы  
сю совокупность наблюденныхъ разрядныхъ потенциаловъ при разнообразныхъ  
сдвѣгахъ длины искры и давленія, — хотя онъ былъ „на дорогѣ“ къ этому,  
какъ помѣчено въ концѣ одного изъ повидимому, послѣднихъ, сдѣланныхъ имъ  
вычисленій. Всѣ значенія, вычисленныя не авторомъ, а Б. П. Вейнбергомъ,  
напечатаны курсивомъ.

<sup>2)</sup> А. Orgler. Ann. d. Phys. 1, p. 164. 1900.

Тогда вмѣсто среднихъ, приведенныхъ въ послѣдней строкѣ таблицы (IV), получаемъ соответственно <sup>3)</sup> въ среднемъ 1·007, 1·006, 0·975, 0·994, 1·003, 1·029, 1·024, 1·916, 1·007.

Разногласія при значеніяхъ, близкихъ къ 100, могутъ быть обусловлены и погрѣшностями опытовъ Орглера, какъ это можно вывести изъ разсмотрѣнія таблицы V, гдѣ кромѣ данныхъ Орглера приведены для значеній  $\lambda\delta$ , меньшихъ 200, данныя Карра <sup>4)</sup> и Пашена <sup>5)</sup>.

ТАБЛИЦА V.

Авторъ.	$\delta$	0·198	0·132	0·079	0·053	0·026
	$\lambda$	150	100	60	40	20
Carr.	1000	5·03	3·66	2·60	2·10	1·60
Orgler.		4·98	3·64	2·65	2·16	—
Paschen.		5·83	4·32	3·24	2·84	2·23
Теорія.		4·77	3·80	3·01	2·61	2·11
Carr.	2000			—	—	2·06
Orgler.		—	—	4·31	3·39	2·48
Paschen.				4·85	3·80	2·73
Теорія.				4·20	3·41	2·68
Carr.	3000				4·01	2·53
Orgler.		—	—	—	4·50	3·13
Paschen.					4·76	3·44
Теорія.					4·21	3·02

При значеніяхъ же  $\lambda\delta$ , меньшихъ 100, приходится усложнить формулу для  $s$ , измѣняя ее однако такъ, чтобы при большихъ  $\lambda\delta$

<sup>3)</sup> Если же ограничиться давленіями  $p$  отъ 750 до 250 мм., то получается 1·006, 0·996, 1·004, 1·006, 1·018, 1·015, 1·009, 0·999.

<sup>4)</sup> Carr. Phil. Trans. 201, p. 409.

<sup>5)</sup> Paschen. Wied. Ann. 37, p. 86. 189.

получился видъ, близкій къ (22b). Такъ, данныя Ирхарта <sup>6)</sup> выра-  
саются лучше формулою (10), но при принятіи

$$c = \frac{57 \cdot 69}{V^{0.8 + \delta}} \lg \left( \frac{100}{l\delta} + \frac{l\delta}{8} \right), \dots \dots \dots (36)$$

какъ это видно изъ таблицы VI. Замѣтимъ, что коэффициентъ  
передъ логарифмомъ равенъ 43 при  $\delta=1$ , а отличие члена  $\frac{100}{l\delta}$  отъ 1  
незначительно по сравненію съ  $\frac{l\delta}{8}$  при большихъ значеніяхъ  $l\delta$ ,  
такъ что значенія  $v$ , вычисленныя въ таблицѣ IV, остаются безъ  
замѣтныхъ измѣненій. Въ таблицѣ VI въ каждомъ отдѣленіи первое  
число есть вычисленное значеніе разряднаго потенциала, а второе—  
наблюдаемое; послѣднія числа сняты съ графикъ Ирхарта.

ТАБЛИЦА VI.

$\delta$ $l$ \ $p$	2.975 2250	1.983 1500	0.992 750	0.529 400	0.198 150
0.5	—	—	0.26 0.23	—	0.26 0.10
1.0	0.48 0.48	0.45 0.47	0.44 0.46	0.44 0.37	0.44 0.20
2.5	0.79 1.05	0.77 1.04	0.76 1.03	0.75 0.82	0.75 0.50
5.0	1.16 1.35	1.07 1.30	1.01 1.17	0.99 1.04	0.98 0.91
10	1.75 1.82	1.48 1.65	1.26 1.32	1.20 1.14	1.17 1.03
25	3.06 3.24	2.38 2.67	1.73 1.65	1.47 1.42	1.34 1.14
50	—	—	2.30 2.18	1.79 1.91	1.47 1.31
75	—	—	2.76 2.79	2.06 2.34	1.57 1.45
100	—	—	3.16 3.36	2.29 2.52	1.67 1.63

Для тѣхъ же частей кривой, выражающей зависимость разряд-  
наго потенциала при постоянной длинѣ искры отъ упругости воз-  
духа, гдѣ получается минимумъ потенциала, нужно обращаться къ  
формулѣ (27) или (31).

<sup>6)</sup> F. Earhart. Phil. Mag. 1, p. 154. 1901.



О применимости этой формулы можно судить, напр., слѣдующимъ образомъ. Изъ уравненія (31) получается

$$\rho = \delta \left\{ l - \lambda \left( \frac{h_0 l}{v} - 1 \right) \right\} \dots \dots \dots (37)$$

Если  $\rho$  постоянно, то для соответствующихъ значеній  $\delta_1, v_1$  и  $\delta_2, v_2$  при постоянномъ  $l$  мы должны имѣть

$$\delta_1 \left\{ l_1 - \lambda \left( \frac{h_0 l}{v_1} - 1 \right) \right\} = \delta_2 \left\{ l_2 - \lambda \left( \frac{h_0 l}{v_2} - 1 \right) \right\}, \dots \dots (38)$$

откуда

$$h_0 \lambda = \frac{(\delta_2 - \delta_1)(l + \lambda)}{\left( \frac{\delta_2}{v_2} - \frac{\delta_1}{v_1} \right) l} = \frac{\delta_2 - \delta_1}{\frac{\delta_2}{v_2} - \frac{\delta_1}{v_1}}; \dots \dots \dots (39)$$

послѣдняя замѣна возможна при значеніяхъ  $l$ , большихъ сравнительно со значеніемъ  $\lambda$ . Для данныхъ Карра <sup>1)</sup> имѣемъ

ТАБЛИЦА VII.

$l = 1000$	$\rho$ $h_0 \lambda$	1.05 1.12 1.29 1.51 1.74 2.02 2.35 2.70 3.15 3.67 4.27 4.98 1.09 1.35 1.26 0.97 0.88 0.61 0.98 0.87 0.90 0.94 1.05
$l = 2000$	$\rho$ $h_0 \lambda$	0.536 0.549 0.643 0.750 0.857 0.982 1.13 1.30 1.52 1.75 2.02 2.32 2.71 1.42 1.87 1.55 0.66 0.90 0.72 0.85 0.90 0.88 0.94 0.97 1.06
$l = 3000$	$\rho$ $h_0 \lambda$	0.367 0.411 0.465 0.536 0.616 0.710 0.804 0.928 1.06 1.22 1.42 1.64 1.98 1.48 1.24 1.09 0.91 0.83 0.79 0.78 0.75 0.82 0.93 0.97 1.03
$l = 5000$	$\rho$ $h_0 \lambda$	0.216 0.232 0.276 0.321 0.375 0.440 0.517 0.607 0.714 0.839 0.982 1.14 1.43 1.96 1.66 1.15 0.85 0.84 0.80 0.77 0.77 0.88 0.92 0.94 1.00
$l = 10000$	$\rho$ $h_0 \lambda$	0.105 0.125 0.152 0.180 0.219 0.259 0.312 0.384 0.466 0.562 0.679 1.94 1.97 0.96 1.04 0.87 0.81 0.95 0.90 1.08 1.12

Для каждаго  $l$  вычисленія доведены только до того давленія, при которомъ разрядный потенціалъ—минимумъ, такъ какъ по переходѣ за минимумъ  $\rho$  возрастаетъ.

<sup>1)</sup> Carr, l. c.

ТАБЛИЦА VIII.

$l=1000$			$l=2000$			$l=3000$			$l=5000$			$l=10000$		
$\rho$	$V_{\text{теор.}}$	$V_{\text{набл.}}$	$\rho$	$V_{\text{теор.}}$	$V_{\text{набл.}}$	$\rho$	$V_{\text{теор.}}$	$V_{\text{набл.}}$	$\rho$	$V_{\text{теор.}}$	$V_{\text{набл.}}$	$\rho$	$V_{\text{теор.}}$	$V_{\text{набл.}}$
3.56	5.03													
3.12	4.22					51.0	3.62	4.93						
2.68	3.42					41.5	3.21	4.25						
2.24	2.61					31.5	2.76	3.38						
8 1.90	2.11					21.4	2.33	2.63						
6 1.51	1.63	20.0	1.51	2.07		14.1	1.93	2.10				7.09	2.40	2.97
4 1.46	1.59	13.2	1.48	1.76		9.31	1.66	1.75	7.34	1.83	2.00	4.12	1.99	2.15
4 1.29	1.39	8.73	1.41	1.52		5.99	1.47	1.51	4.61	1.55	1.68	2.39	1.57	1.68
77 1.19	1.22	5.52	1.26	1.33		3.84	1.27	1.35	2.95	1.35	1.39	1.39	1.31	1.40
66 1.17	1.19	4.11	1.22	1.24		2.51	1.19	1.24	1.85	1.22	1.23	0.982	1.22	1.24
80 1.16	1.17	3.16	1.17	1.18		2.18	1.17	1.20	1.57	1.19	1.19	0.805	1.20	1.18
98 1.16	1.16	2.71	1.16	1.17		1.89	1.16	1.19	1.34	1.17	1.16	0.679	1.17	1.16
27 1.16	1.18	2.32	1.16	1.19		1.64	1.16	1.19	1.14	1.16	1.17	0.562	1.16	1.17
67 1.16	1.23	2.02	1.17	1.24		1.42	1.16	1.21	0.982	1.16	1.20	0.466	1.15	1.20
15 1.17	1.31	1.75	1.18	1.30		1.22	1.17	1.25	0.839	1.16	1.23	0.384	1.17	1.26
70 1.23	1.43	1.52	1.20	1.40		1.06	1.19	1.32	0.714	1.17	1.29	0.312	1.20	1.42
35 1.32	1.60	1.30	1.24	1.53		0.928	1.22	1.47	0.607	1.20	1.42	0.259	1.24	1.68
02 1.38	1.86	1.13	1.28	1.78		0.804	1.27	1.65	0.517	1.27	1.61	0.219	1.29	2.02
74 1.52	2.27	0.982	1.39	2.18		0.710	1.34	1.92	0.440	1.32	1.92	0.180	1.48	2.52
51 1.76	2.85	0.857	1.50	2.75		0.616	1.45	2.30	0.375	1.43	2.35	0.152	1.75	3.40
29 2.33	3.63	0.750	1.78	3.47		0.536	1.64	2.88	0.321	1.64	3.12	0.125	2.54	4.38
12 3.79	4.98	0.643	2.36	4.37		0.465	1.99	3.64	0.276	2.03	4.08	0.105	6.16	5.77
05 6.08	6.09	0.549	4.32	5.65		0.411	2.64	4.65	0.232	3.28	5.28			
		0.536	5.12	6.10		0.367	4.45	5.95	0.216	5.05	5.91			

Изъ этой таблицы видно, что  $\rho$  можно считать постояннымъ только въ узкихъ предѣлахъ давленія. Наиболѣе близко передаетъ





По поводу статьи профессора Н. П. Мышкина «Движеніе  
тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи».

(Ж. Р. Ф. О. 38 (1), р. 149, 1906 г.).

Замѣтка П. Н. Лебедева.

Много лѣтъ занимаясь вопросами радіометріи и свѣтового давленія, я не могъ не прочесть указанной статьи проф. Н. П. Мышкина на страницахъ этого журнала, а прочитать не могу не высказаться по ея поводу.

На изложеніи работъ по радіометріи, которое проф. Н. П. Мышкинъ приводитъ въ первой части своей статьи, я останавливаться не буду—лицамъ, интересующимся радіометріей, эти работы легко доступны въ оригиналѣ; относительно открытыхъ профессоромъ Н. П. Мышкинымъ закономерностей въ движеніяхъ радіометровъ какъ по такъ и противъ часовой стрѣлки послѣ замѣчанія О. Д. Хвольсона (см. протоколъ Ф. О. Р. Ф.-Х. О. 9 мая 1906 г., стр. 232) также можно не говорить.

Я скажу лишь нѣсколько словъ объ изслѣдованіи, изложенномъ во второй части статьи, которое представляетъ собою сплошное недоразумѣніе и явилось результатомъ устраненія подозрѣнія у проф. Н. П. Мышкина: на стр. 167, профессоръ Н. П. Мышкинъ говоритъ: «мною была устранена всякая возможность подозрѣвать въ наблюдаемыхъ отклоненіяхъ вліяніе конвекціи, и потому наблюдаемый ходъ явленія необходимо признать обусловленнымъ истинною природою его». Что ходъ не только даннаго явленія, но и всякаго другого необходимо признать обусловленнымъ истинною природою его—не подлежитъ сомнѣнію, но всякій, кто когда-либо работалъ съ подвѣшенными приборами, хорошо знаетъ, что въ ящикѣ со стеклянными стѣнками, каковымъ пользовался профессоръ Н. П. Мышкинъ, подвѣшенное тѣло можетъ производить

подъ вліяніемъ конвекціонныхъ токовъ цѣлый рядъ самыхъ сложныхъ движеній; надо принимать особыя мѣры предосторожности и защищать ящикъ прибора нѣсколькими оболочками отъ случайныхъ тепловыхъ воздѣйствій, чтобы ослабить конвекціонные токи въ немъ до той величины, которая не вредитъ чувствительнымъ измѣреніямъ. Профессору Н. П. Мышкину удалось устранить только свои подозрѣнія, но не конвекцію въ приборѣ, и ничего не подозрѣвая, онъ наблюдалъ эффе́кты давно всѣмъ извѣстныхъ воздушныхъ теченій; напрасно только профессоръ Н. П. Мышкинъ подозрѣваетъ въ своихъ наблюденіяхъ открытіе какого-то новаго, таинственнаго дѣйствія потока (?) лучистой энергіи и даже торопится назвать свой приборъ индикаторомъ для солнечныхъ радіацій: приборъ профессора Н. П. Мышкина—индикаторъ, но не для солнечной радіаціи.

Говорить о систематической суточной и годовой регистраціи конвекціонныхъ токовъ въ приборѣ профессора Н. П. Мышкина не приходится: она не имѣетъ физическаго смысла.

Москва.

Августъ 1906 г.

## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О формулировкѣ 1-го закона Термодинамики <sup>1)</sup>.

А. А. Саткевича.

Доложено на засѣданіи Ф. О. Р. Ф.—Х. О. 12 Сент. 1906 г.

Современное толкованіе 1-го закона Термодинамики можетъ быть сведено къ такой его формулировкѣ:

При безк.—маломъ измѣненіи въ состояніи тѣла, не обладающаго видимой кинетической энергіей, сообщаемое тѣлу безк.-малое количество  $DQ$  внѣшней теплоты расходуется на приращеніе  $DI$  внутренней энергіи тѣла и на совершеніе имъ нѣкоторой внѣшней работы  $DL$  расширенія.

Утвержденіе это аналитически выразится, стало быть, такой схемой:

<sup>1)</sup> Исслѣдованіе это представляетъ собою развитіе идей, высказанныхъ мною въ книгѣ: «Установившееся прямолин. движеніе газа, СПетербургъ, 1902 (стр. 43—46), въ докладѣ Ф. О. Р. Ф.-Х. О.: «О составленіи диф. уравненій движенія газа», напечатанномъ въ № 4 журнала Общества за 1903 годъ (стр. 448—451) и въ курсѣ «Гидромеханики», СПетербургъ, 1904 (стр. 224—229). Представляемая переработка этихъ идей, игравшихъ лишь побочную роль въ указанныхъ сочиненіяхъ, имѣетъ своей цѣлью установленіе точнаго смысла 1-го закона Термодинамики, который къ сожалѣнію до сихъ поръ трактуется, даже авторами специальныхъ курсовъ, не съ надлежащею вдумчивостью.

Долженъ обратить вниманіе на то, что къ подобнаго-же рода заключеніямъ приходитъ проф. Буссинекъ въ одной изъ главъ своего прекраснаго труда: «Théorie analytique de la chaleur», 2, p. 140—153, 1903. Къ сожалѣнію, онъ высказываетъ эти свои мысли какъ-бы въ видѣ намековъ, приводя аналитическія подтвержденія мелкимъ шрифтомъ въ выноскѣ, примѣняетъ довольно усложненный приѣмъ математическихъ рассужденій и при этомъ все-же не доходитъ до опредѣленныхъ окончательныхъ заключеній о сущности 1-го закона теоріи тепла. Вотъ, почему я считаю умѣстнымъ подвѣститься здѣсь своими соображеніями по этому вопросу.



$$DQ = DI + DL,$$

если условиться всё три количества выражать въ одинаковыхъ единицахъ мѣры (напр.—тепловыхъ, или въ един. механ. работы). Обыкновенно, однако, количество  $DQ$  (а иногда и  $DI$ ) измѣряется тепловыми единицами, количество-же  $DL$ —единицами работы. Въ такомъ случаѣ, приходится вводить въ нѣкоторые изъ членовъ равенства переводный множитель, напр. записывая, что:

$$W.DQ = DI + DL \dots \dots \dots (1)$$

Здѣсь  $W$  есть, какъ извѣстно, механическій эквивалентъ теплоты.

Обратимъ кстати вниманіе на то, что въ написанной схемѣ для изображенія безк.-малыхъ количественныхъ измѣненій (приращеній) примѣненъ символъ  $D$ , а не характеристика  $d$  дифференціала, съ тою цѣлью, чтобы поставить на видъ, что измѣненія эти могутъ, говоря вообще, и не обладать свойствами полныхъ дифференціаловъ функцій тѣхъ переменныхъ, которыя считаются основными при рѣшеніи задачи (которыя приняты, какъ говорятъ, для характеристики состояній тѣла); конечно, отъ такого способа обозначеній сущность дѣла не зависитъ <sup>2)</sup>.

Полученное уравненіе (1) современная Термодинамика записываетъ нѣсколько подробнѣе, составляя болѣе опредѣленную формулировку количества  $DL$ —вишней работы расширения. Съ этою цѣлью, вопросъ прежде всего ограничивается разсмотрѣніемъ лишь жидкихъ тѣлъ (капельныхъ или упругихъ) и на первыхъ порахъ исключительно—совершенныхъ, т. е. такихъ, которыя подвержены дѣйствію лишь силъ давленій, нормальныхъ ко всякой поверхности раздѣла, и затѣмъ примѣняется слѣдующее рассужденіе:

---

<sup>2)</sup> Впрочемъ, если мы говоримъ, что нѣкоторая совокупность основныхъ переменныхъ (параметровъ) характеризуетъ состоянія тѣла, то мы разумѣемъ подъ этимъ, что со всякимъ состояніемъ тѣла связана опредѣленная, единственно ему отвѣчающая, комбинація значеній этихъ переменныхъ; а такъ какъ, съ точки зрѣнія термодинамики, внутреннее состояніе тѣла опредѣляется его внутренней энергіей, то, стало быть, внутренняя энергія тѣла есть всегда нѣкоторая существующая однозначная функція параметровъ, и потому ея безк.-малое приращеніе  $DI$  можетъ быть непосредственно записываемо въ формѣ полного дифференціала  $dI$ . Для этого утвержденія по видимому не надо никакихъ гипотезъ о консервативности вещества и т. п., какъ это обыкновенно имѣетъ мѣсто. Если-бы не находилось такой функціи основныхъ переменныхъ, для которой  $DI$  являлось-бы полнымъ дифференціаломъ, то это обнаруживало-бы лишь неудачный выборъ этихъ основныхъ параметровъ.

Положимъ, нѣкоторый объемъ  $V$  тѣла измѣнился, скажемъ напр.—увеличился, со своей первоначальной величины на безк.-малую величину  $dV$ <sup>3)</sup>. При этомъ должна была совершиться внѣшняя работа для преодоленія тѣхъ поверхностныхъ давленій, которымъ подвержено тѣло. Выдѣлимъ мысленно гдѣ-либо на первоначальной поверхности тѣла безк.-малый элементъ  $\omega$ . Если напряженіе гидромеханическаго давленія въ этой точкѣ есть  $p$ , то полное давленіе на весь элементъ (съ точностью до безк.-малыхъ низшаго порядка) равно  $p \cdot \omega$ . Положимъ далѣе, что за рассматриваемый безк.-малый промежутокъ времени элементъ  $\omega$  перемѣстился по какому-либо пути въ смежное положеніе  $\omega_1$ , причемъ нормальное разстояніе между двумя его положеніями (опять, съ точностью до безк.-малыхъ низшаго порядка) равно  $\lambda$ . Въ такомъ случаѣ, для преодоленія внѣшняго давленія на выдѣленный элементъ, пришлось совершить работу  $p \cdot \omega \cdot \lambda$  (сила  $\times$  на путь по ея направленію), а вся совершенная за рассматриваемый промежутокъ времени работа  $DL$  расширенія всего объема  $V$  равна  $\sum p \cdot \omega \cdot \lambda$ , при томъ условіи, что сумма должна быть распространена на всю внѣшнюю поверхность объема. Для дальнѣйшаго упрощенія этой формулы вводится предположеніе о томъ, что во всякій моментъ времени напряженія давленія во всѣхъ точкахъ внѣшней поверхности объема одинаковы, и что эти одинаковыя давленія во всѣхъ точкахъ одновременно мѣняютъ свои значенія, все время оставаясь равными между собой. Въ такихъ условіяхъ, количество  $p$  выходитъ изъ-подъ знака суммы; сумма-же  $\sum \omega \cdot \lambda$  является, какъ нетрудно видѣть, выраженіемъ приращенія  $dV$  всего объема за взятый промежутокъ времени.

Итакъ, въ указанныхъ условіяхъ—

$$DL = p \cdot dV$$

Такимъ путемъ получается общеизвѣстная аналитическая формулировка 1-го закона Термодинамики:

$$W.DQ = DI + p.dV \dots \dots \dots (2)$$

Обыкновенно, при этомъ все уравненіе относится къ единицѣ вѣса (или массы) тѣла, т. е. всѣ его члены дѣлятся на вѣсъ (или на массу) изслѣдуемаго объема.

<sup>3)</sup> Объемъ  $V$  является обыкновенно однимъ изъ параметровъ, опредѣляющихъ состояніе тѣла; въ такихъ условіяхъ, его безк.-малое приращеніе можетъ быть записываемо въ формѣ дифференціала  $dV$ .

Запомнимъ-же, что для вывода написанной зависимости (2) примѣнены были, между прочими, слѣдующія гипотезы <sup>4)</sup>:

1) Разсматриваемое тѣло не обладаетъ видимымъ движеніемъ центра тяжести—видимой кинетической энергіей (иначе, измѣненіе ея пришлось-бы ввести въ уравненіе).

2) Напряженія давленія во всѣхъ точкахъ поверхности тѣла нормальны къ этой поверхности и во всякій моментъ для всѣхъ точекъ ея одинаковы;

и 3) при составленіи уравненія умалчивается о работѣ массовыхъ силъ, напр.—силъ тяжести; очевидно, работа эта признается пренебрежимо-малой.

Покажемъ, что гипотезы эти, вкладываемыя до сихъ поръ въ выводъ аналитической формулы 1-го закона Термодинамики, не только совершенно излишни, но что онѣ даже нежелательно суживаютъ смыслъ этого закона.

Наиболѣе полная формулировка 1-го закона Термодинамики получается непосредственно изъ общаго принципа сохраненія энергіи и можетъ быть высказана здѣсь въ такой формѣ:

При безк.-маломъ измѣненіи въ состояніи тѣла сообщаемая ему внѣшняя теплота  $W.DQ$  (если  $W$  есть механическій эквивалентъ теплоты, вводимый для выраженія количества теплоты въ механическихъ единицахъ) и совершаемая всѣми приложенными къ нему (снаружи и внутри его объема) силами — массовыми и поверхностными — работа  $DM$  и  $DS$  въ суммѣ равны приобрѣтаемой тѣломъ за тотъ-же промежутокъ времени суммѣ энергій—внѣшней  $DE$ , т. е. живой силы видимаго движенія его частицъ, и внутренней  $DI$ .

Такимъ образомъ, высказанный законъ сводится къ слѣдующей формулѣ:

$$WDQ + DM + DS = DE + DI \dots \dots (3)$$

Формула эта, съ точки зрѣнія принципа сохраненія энергіи, одинаково примѣнима, какъ къ тѣлу конечныхъ размѣровъ, такъ равно и къ каждому безк.-малому элементу его объема. Напишемъ—

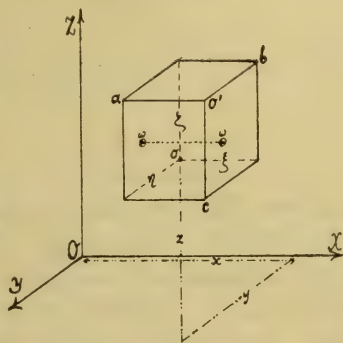
<sup>4)</sup> Такъ, напр., см.: G. Zeuner. — Technische Thermodynamik, 1, p. 19, 20 et 24, 1900; J. Weyrauch — Grundriss der Wärmetheorie, 1, p. 36 (51) et 49, 1905; H. Lorenz — Technische Wärmelehre, p. 43 и 45, 1904; H. Poincaré — Thermodynamique, p. 30, 66 et 72, 1892; I. Moutier — La thermodynamique, p. 97, 109, 1885, и друг.



же ее примѣнительно именно къ такому безк.-малому элементу, что для памяти отмѣтимъ тѣмъ, что всѣ связываемыя уравненіемъ количества обозначимъ не большими, какъ въ формулѣ (3), а соответственными малыми буквами, т. е. въ видѣ:

$$W . Dq + Dm + Ds = De + Di \dots \dots \dots (4)$$

Разсматриваемый элементъ выдѣлимъ при этомъ изъ тѣла въ формѣ прямого тетраэдра (см. черт.) съ безк.-малыми ребрами  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\zeta$ , параллельными координатнымъ осямъ  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Пусть:  $\sigma$  обозначаетъ безк.-малый объемъ;  $\mu$  — безк.-малую массу элемента;  $\rho$  — его плотность;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — три координаты начальной точки  $o$  параллелепипеда, и  $dx$ ,  $dy$  и  $dz$  — три проекціи безк.-малаго перемѣщенія этой точки въ теченіе элемента  $dt$  времени;  $V$  — скорость движенія параллелепипеда, вычисленную для начальной его точки  $o$ ;  $V_x$ ,  $V_y$  и  $V_z$  — три проекціи этой скорости на координатныя оси;  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  — три проекціи ускоренія, отвѣщающаго вѣншнимъ массовымъ, дѣйствующимъ на тѣло, силамъ, отнесенныя къ той-же начальной точкѣ  $o$ , и, наконецъ,  $p$  — напряженіе гидромеханическаго давленія въ той-же точкѣ  $o$ , отвѣчающее условію совершенства



жидкости, т. е. одинаковое для всѣхъ трехъ граней  $oa$ ,  $ob$  и  $oc$  и направленное перпендикулярно къ нимъ внутрь объема элемента.

Раскроемъ теперь болѣе-подробный аналитическій смыслъ схемы (4), ограничиваясь при составленіи выраженій отдѣльныхъ ея членовъ безк.-малыми величинами низшаго—4-го порядка, ввиду предстоящаго интегрированія составляемаго уравненія.

Въ подробный анализъ 1-го члена ур-ія (4) входить не будемъ; запомнимъ лишь, что онъ выражаетъ собою количество теплоты, получаемое элементомъ отъ вѣншнихъ, по отношенію къ нему, источниковъ (стало быть, и отъ смежныхъ элементовъ объема тѣла).

Работа дѣйствующихъ на элементъ массовыхъ силъ напишется въ формѣ:

$$Dm = \mu X . dx + \mu Y . dy + \mu Z . dz = \mu (Xdx + Ydy + Zdz).$$

Переходя къ работѣ силъ поверхностныхъ, раздѣлимъ ихъ прежде всего на два класса: 1) на силы давленій, отвѣчающія совершенству жидкости въ гидромеханическомъ смыслѣ, работу ко-

торыхъ обозначимъ символомъ  $Df$ , и 2) на добавочныя силы гидромеханическихъ сопротивленій, вызываемыя уклоненіемъ дѣйствительныхъ жидкостей отъ идеи совершенства, отмѣчая работу послѣднихъ символомъ  $Dr$ .

Составимъ-же подробное выраженіе работы  $Df$ :

Если мы представимъ себѣ на граняхъ  $oa$  и  $bc$  параллелепипеда двѣ противоположащихся одна другой точки, различающіяся лишь значеніями координаты  $x$ , то, выдѣляя около этихъ обѣихъ точекъ по равному элементу  $\omega$  площади названныхъ граней, мы можемъ написать выраженія работъ давленій  $p$  на эти два элемента граней, втеченіе времени  $dt$ , такимъ образомъ (отбрасывая по условію безк.-малыя порядка выше 4-го):

$$p \omega \cdot V_x dt \text{ и } - \left( p V_x + \frac{\partial p V_x}{\partial x} \xi \right) \cdot \omega \cdot dt,$$

или, соединяя ихъ вмѣстѣ, переписать ту-же формулировку такъ:

$$- \frac{\partial p V_x}{\partial x} \cdot \xi \cdot \omega \cdot dt.$$

Здѣсь количествамъ  $p$  и  $V_x$  (которые мы будемъ считать непрерывными функціями координатъ и времени) должны придаваться ихъ значенія, отвѣчающія ближайшей къ началу координатъ изъ двухъ выбранныхъ только-что точекъ. Такъ какъ, однако, множитель  $\xi \cdot \omega \cdot dt$  имѣетъ 4-й порядокъ малости, а мы при вычисленіяхъ условились ограничиваться именно этимъ порядкомъ, то безк.-малое отличіе этихъ количествъ отъ значеній тѣхъ-же функцій въ начальной точкѣ  $o$  можетъ быть не принимаемо въ соображеніе. Но въ такомъ случаѣ для всѣхъ паръ противоположащихся элементовъ граней  $oa$  и  $bc$  коэффициентъ  $-\frac{\partial p V_x}{\partial x} \cdot \xi \cdot dt$  передъ  $\omega$  явится совершенно одинаковымъ, почему суммирование работъ давленій на всѣ элементы граней  $oa$  и  $bc$  сведется просто къ суммированію всѣхъ элементовъ  $\omega$  въ общее выраженіе  $\eta \cdot \xi$  площади этихъ граней, и искомая работа давленій для обѣихъ этихъ граней получить выраженіе:

$$- \frac{\partial p V_x}{\partial x} \xi \cdot \eta \xi \cdot dt = - \frac{\partial p V_x}{\partial x} \cdot \sigma \cdot dt = - \frac{\partial p V_x}{\partial x} \frac{\rho}{\rho} dt.$$

Точно такимъ-же образомъ работа давленій на пары граней  $ob - ac$  и  $oc - ab$  окажется равной:

$$- \frac{\partial p V_y}{\partial x} \frac{\rho}{\rho} dt \text{ и } - \frac{\partial p V_z}{\partial z} \frac{\rho}{\rho} dt.$$

Послѣ того, полная работа давленій  $p$ , дѣйствующихъ на поверхности парал-педа, можетъ быть представлена въ формѣ:

$$Df = - \left( \frac{\partial p V_x}{\partial x} + \frac{\partial p V_y}{\partial y} + \frac{\partial p V_z}{\partial z} \right) \frac{\mu}{\rho} dt.$$

Преобразуемъ послѣднее выраженіе, раскрывая производныя отъ произведеній и замѣчая, что  $V_x \cdot dt = dx$ ,  $V_y \cdot dt = dy$  и  $V_z \cdot dt = dz$ :

$$Df = - p \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) dt - \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \frac{\partial p}{\partial z} dz \right)$$

Вспомнимъ теперь условіе неразрывности движенія, выводимое Гидромеханикой <sup>5)</sup>:

$$\frac{d\epsilon}{dt} + \rho \left( \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) = 0$$

$$\text{или } \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}$$

Оно даетъ намъ (при постоянствѣ  $\mu$ ) зависимость:

$$\frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) dt = - \frac{\mu}{\rho^2} \frac{d\epsilon}{dt} dt = d \frac{\mu}{\rho} = d\epsilon$$

Трехчленъ, заключенный во 2-ыя скобки въ формулѣ  $Df$ , обозначимъ для краткости символомъ  $d_{x,y,z}p$ , имѣя въ виду запомнить, что этотъ трехчленъ не является обязательно (при неустановившемся движеніи) полнымъ дифференціаломъ функціи  $p$ , такъ какъ  $p$  можетъ еще явно зависѣть отъ времени  $t$ .

Итакъ, выраженіе работы  $Df$  приведено нами къ виду:

$$Df = - p \cdot d\epsilon - \frac{\mu}{\rho} d_{x,y,z}p.$$

Обратимъ вниманіе на то, что 1-й членъ 2-ой части равенства обратился-бы въ нуль, еслибы  $\frac{\partial V_x}{\partial x} = \frac{\partial V_y}{\partial y} = \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0$ , т. е. если-бы парал-педъ при перемѣщеніи не измѣнялъ своего объема, не деформировался-бы; 2-ой же членъ той-же части обратился-бы въ нуль, еслибы  $dx=dy=dz=0$ , т. е. если-бы начальная точка парал-педа оставалась на мѣстѣ. Поэтому, мы можемъ назвать 1-й членъ 2-й части—работою давленій  $p$  при деформации, 2-ой-же членъ—работою ихъ при переносѣ парал-педа.

Переходимъ затѣмъ къ работѣ добавочныхъ поверхностныхъ силъ гидравлическихъ сопротивленій, отмѣченной нами символомъ

<sup>5)</sup> Замѣтимъ, что выводъ этого условія свободенъ отъ гипотезы объ установившемся режимѣ.



$Dr$ . Не будемъ однако составлять подробнаго ея выраженія, а лишь выдѣлимъ изъ ея состава ту часть, которая отвѣчаетъ исключительно переносу парал-педа, называя эту работу сопротивленій при переносѣ знакомъ  $Dr_t$ . Остающуюся часть работы силъ сопротивленій, такъ сказать—работу ихъ при деформации, обозначимъ черезъ  $Dr_d$ . (Надо замѣтить, что обѣ части работы  $Dr$  зависятъ, вообще, не только отъ конечныхъ состояній парал-педа, но и отъ пути его измѣненій).

Такимъ образомъ:

$$Dr = Dr_t + Dr_d.$$

Далѣе, *приращеніе  $De$  внешней энергіи* парал-педа, т. е. живой силы видимаго его движенія, сводится къ формулѣ:

$$De = \mu \cdot V \cdot dV,$$

которая, вслѣдствіе того, что  $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ , можетъ быть преобразована слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{aligned} De &= \mu (V_x \cdot dV_x + V_y \cdot dV_y + V_z \cdot dV_z) = \\ &= \mu \left( \frac{dV_x}{dt} \cdot V_x \cdot dt + \frac{dV_y}{dt} \cdot V_y \cdot dt + \frac{dV_z}{dt} \cdot V_z \cdot dt \right) = \\ &= \mu \left( \frac{dV_x}{dt} dx + \frac{dV_y}{dt} dy + \frac{dV_z}{dt} dz \right). \end{aligned}$$

Наконецъ, относительно *приращенія  $Di$  внутренней энергіи* замѣтимъ лишь, что въ него должна входить и теплота, доставляемая работою поверхностныхъ силъ.

Итакъ, уравненіе (4) можетъ быть переписано въ такой болѣе подробной формѣ:

$$\begin{aligned} W. Dq + \mu(Xdx + Ydy + Zdz) - p d\sigma - \frac{\mu}{\rho} d_{x,y,z} p + Dr_t + Dr_d = \\ = \mu \left( \frac{dV_x}{dt} dx + \frac{dV_y}{dt} dy + \frac{dV_z}{dt} dz \right) + Di \dots \quad (5) \end{aligned}$$

Припомнимъ теперь, параллельно съ этимъ, основныя уравненія Гидромеханики, сначала лишь для случая совершенной жидкости:

$$\left. \begin{aligned} X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{dV_x}{dt} \\ Y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{dV_y}{dt} \\ Z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{dV_z}{dt} \end{aligned} \right\}$$

Если мы эти ур-ія по-членно помножимъ: 1-ое на  $\mu \cdot dx$ , 2-ое— на  $\mu \cdot dy$ , 3-е— на  $\mu \cdot dz$  и сложимъ, то получимъ такое одно уравненіе:

$$\mu (Xdx + Ydy + Zdz) - \frac{\mu}{\rho} d_{x,y,z}p = \mu \left( \frac{dV_x}{dt} dx + \frac{dV_y}{dt} dy + \frac{dV_z}{dt} dz \right).$$

Всѣ члены этого новаго ур-ія, какъ нетрудно видѣть, представляютъ собою выраженія работъ силъ, дѣйствующихъ на параллель при его перемѣщеніи безъ деформаций. Поэтому, желая распространить ур-іе на случай дѣйствительной—несовершенной жидкости, мы должны лишь въ 1-ую его часть включить членъ  $Dr_i$ , характеризующій какъ-разъ работу добавочныхъ силъ сопротивленій при переносѣ недеформируемаго параллеля.

Такимъ образомъ получается равенство:

$$\begin{aligned} \mu (Xdx + Ydy + Zdz) - \frac{\mu}{\rho} d_{x,y,z}p + Dr_i = \\ = \mu \left( \frac{dV_x}{dt} dx + \frac{dV_y}{dt} dy + \frac{dV_z}{dt} dz \right) \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

Намъ остается теперь лишь вычесть составленное ур-іе (6) изъ добытаго ранѣе ур-ія (5), чтобы получить такъ называемое основное уравненіе термодинамики, имѣющее для элементарнаго объема видъ:

$$W \cdot Dq - p d\delta + Dr = Di \dots \dots \dots (7)$$

Распространимъ затѣмъ (суммированіемъ) это выраженіе на весь объемъ изслѣдуемаго тѣла. Такъ какъ внутренній обмѣнъ тепла между отдѣльными элементами этого объема въ суммѣ сведется къ нулю, то 1-й членъ въ результатѣ изобразить собою лишь количество теплоты (безк.-малое), сообщенное всему тѣлу за время  $t$  извѣст. Точно также, суммируя выраженія  $p d\delta$  для отдѣльных элементовъ объема и считая внутреннія силы въ тѣлѣ подчиняющимися Ньютонову началу дѣйствія и противоѣдствія, найдемъ, что внутреннее взаимное воздѣйствіе смежныхъ элементарныхъ объемовъ (въ смыслѣ вытѣсненія однимъ другого) въ общемъ сведется (при  $p_1 = -p_2$  и  $d\tau_1 = d\tau_2$ ) къ нулю; останется лишь работа внѣшнихъ давленій при измѣненіи объема  $V$  всего тѣла, которую условимся изображать произведеніемъ  $p \cdot dV$ <sup>6)</sup>. Суммированіе безк.-малыхъ работъ  $Dr$  всѣхъ силъ гидравлическихъ сопро-

<sup>6)</sup> Ради сбереженія мѣста, не дѣлаю замѣчаній относительно условности символа  $p \cdot dV$  и даже самаго введенія обозначенія объема одной буквой  $V$ .

тивленій при деформаціи элементовъ объема тѣла дасть общую безк.-малую работу  $DR_d$  (за время  $dt$ ) силъ сопротивленій, развивающихся на внѣшнихъ поверхностяхъ, ограничивающихъ объемъ тѣла, и внутри этого объема. Замѣтимъ, что теплота, возмѣщающая намъ затрату механ. энергіи на эти сопротивленія, входитъ, въ выраженіе приращенія внутренней энергіи тѣла; если-же часть развивающейся теплоты, напр. на внѣшнихъ поверхностяхъ тѣла (хотя-бы и отъ работы сопротивленій при переносѣ), расходуется внаружу, то, для сохраненія справедливости составленнаго нами равенства, необходимо подъ притокомъ внѣшней теплоты разумѣть лишь разницу между сообщеніемъ тѣлу внѣшней теплоты и указанною отдачею имъ тепла внаружу. Наконецъ, суммируя безк.-малыя приращенія внутренней энергіи всѣхъ отдѣльныхъ элементовъ объема тѣла, получимъ полное безк.-малое измѣненіе внутренней энергіи всего тѣла.

Вводя вмѣстѣ съ суммированіемъ, по-предыдущему, большія буквы въ качествѣ символовъ, относящихся ко всему объему тѣла, перепишемъ ур-іе (7), въ примѣненіи ко всему объему, въ формѣ:

$$W.DQ - p.dV + DR_d = DI.$$

Замѣняя, наконецъ, работу силъ сопротивленій при деформаціи  $DR_d$  обратной ей по знаку величиной—затратой энергіи на преодоленіе этихъ сопротивленій при деформаціи, которую ради краткости обозначимъ просто символомъ — $DR$ , перепишемъ основное уравненіе Термодинамики (выраженіе ея 1-го закона) въ такомъ окончательномъ видѣ:

$$W.DQ = DJ + p.dV + DR . . . . . (8)$$

Полученное выраженіе указываетъ на то, что при безк.-маломъ измѣненіи въ состояніи тѣла сообщаемое этому тѣлу безк.-малое количество  $DQ$  внѣшней теплоты расходуется на измѣненіе  $DI$  внутренней его энергіи и на совершеніе работы деформаціи его объема, которую можно представить въ видѣ суммы: 1) основной работы  $p dV$  деформаціи, присущей даже совершенной жидкости, и 2) добавочной работы деформаціи, идущей на преодоленіе гидравлическихъ сопротивленій.

Въ томъ случаѣ, если послѣдними можно пренебрегать, основ-





при изученіи работы паровыхъ машинъ, а еще страннѣе, какъ это многіе авторы къ основнымъ уравненіямъ Термодинамики прикладываютъ «ничто-же сумняшеся», уравненія струевого движенія пара, для построенія теоріи паровыхъ турбинъ <sup>9)</sup>.

Предлагаемое измѣненіе, какъ это легко видѣть, непосредственно даетъ и весь матеріалъ для логическаго обоснованія этой послѣдней теоріи.

Замѣчу лишь, что для упрощенія курсового изложенія аналитической формулировки 1-го закона Термодинамики нѣтъ необходимости подробно выписывать выраженія отдѣльныхъ членовъ уравненій (5) и (6), взаимно сокращающихся, какъ это исполнено здѣсь мною; достаточно обозначать ихъ соответствующими символами. Тогда вводимая точность пониманія 1-го закона Термодинамики не усложнитъ значительно изложенія ея основъ.

---

<sup>9)</sup> Единственнымъ спасеніемъ для нихъ является пока ссылка на проф. Грасхофа, который въ частномъ случаѣ установившихся струевыхъ теченій пара стоитъ уже на болѣе или менѣ правильной точкѣ зрѣнія (см. Grashof. Hydraulik nebst mech. Wärmetheorie, 1875, 412 и слѣд.).

## Sur le mode de formuler la 1-re loi de la thermodynamique.

Par M. A. Satkevič.

La 1-re loi de la thermodynamique quand on la formule de la manière usuelle s'exprime analytiquement par l'équation:  $W.DQ = DJ + pdV$  ( $DQ$ —la quantité de chaleur élémentaire dégagée  $DJ$ —l'accroissement de l'énergie interne du système,  $p$ —la pression du gaz,  $v$ —son volume,  $W$ —équivalent mécanique de la chaleur); cette expression suppose les hypothèses suivantes: 1) le système est privé de force vive, 2) le travail de la pesanteur (des forces extérieures—en général—s'exerçant sur toute la masse) est pratiquement nul et 3) la pression extérieure est uniforme et normale à la surface.

Le mémoire a le but de démontrer que ces hypothèses limitantes sont non seulement superflues, mais possèdent en outre la qualité d'obscurcir le vrai sens de la 1-re loi.

On déduit aisément des équations hydrodynamiques relatives aux fluides imparfaits que l'accroissement de la force vive de l'élément du système est produit 1°—par le travail des forces extérieures appliquées à la masse fluide (en particulier—de la pesanteur), 2°—par la partie du travail des pressions dont la différentielle est de la forme:  $V \cdot d_{x,y,z} p$  et 3°—par le travail supplémentaire de viscosité ( $DR$ ) correspondant au transport de l'élément sans déformation. En comparant ce résultat avec l'expression la plus générale du principe de la conservation de l'énergie on reçoit facilement l'énoncé de la 1-re loi thermodynamique sous la forme:

$$W.DQ = DJ + pdV + DR,$$

les membres correspondants à la modification purement mécanique s'étant annulés.

Cette égalité ne diffère de l'équation citée plus haut qu'en ce qu'elle contient le terme exprimant le travail de déformation du système visqueux; ce terme disparaît quand les forces de frottement deviennent négligeables.

L'énoncé de la 1-re loi proposé par l'auteur n'est même pas soumis à la restriction du cas du régime stationnaire si ordinaire pour les considérations hydrauliques; il ne suppose que la condition de la continuité du mouvement.

Résumé par l'auteur.



## Сравненіе методовъ абсолютнаго измѣренія силы звука. \*)

(Первое сообщеніе).

В. Д. ЗЕРНОВА.

Для абсолютнаго измѣренія силы звука предложены до настоящаго времени четыре метода:

1. Дискъ Рэля <sup>1)</sup>, дающій возможность непосредственно измѣрять живую силу звуковаго колебанія; теорія метода дана В. Кёнигомъ <sup>2)</sup>.

2. Звуковое давленіе, теоретически обоснованное лордомъ Рэлеемъ <sup>3)</sup> и примѣненное В. Я. Альтбергомъ <sup>4)</sup> къ измѣренію абсолютной силы звука, позволяетъ опредѣлять живую силу падающей волны по избытку давленія на отражающей звукъ стѣнкѣ.

3. Рефракто-метрическій методъ Тёплера и Больцманна <sup>5)</sup> даетъ возможность измѣрять амплитуду періодическаго измѣненія плотности воздуха въ узлѣ стоячей волны; методъ усовершенствованъ Рапсомъ <sup>6)</sup>.

4. Вибраціонный манометръ Вина <sup>7)</sup> опредѣляетъ амплитуду періодическаго измѣненія давленія, имѣющаго мѣсто на стѣнкѣ, отражающей звукъ; методъ въ нѣскольکو измѣненномъ видѣ примѣнялся Вебстеромъ <sup>8)</sup>.

Два первыхъ метода даютъ возможность измѣрять силу звуковаго колебанія независимо отъ формы послѣдняго, тогда какъ третій

---

\*) Доставлено проф. П. Н. Лебедевымъ.

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh. Phil. Mag. 14, p. 186. 1882; Scientific Papers. 2, p. 132.

<sup>2)</sup> W. König. Wied. Ann. 43, p. 43. 1891.

<sup>3)</sup> Lord Rayleigh. Phil. Mag. 10, p. 364. 1905.

<sup>4)</sup> W. Altberg. Ann. d. Phys. 11, p. 405. 1903.

<sup>5)</sup> A. Toepler u. L. Boltzmann. Pogg. Ann. 141, p. 321. 1870.

<sup>6)</sup> A. Raps. Wied. Ann. 50, p. 193. 1893.

<sup>7)</sup> M. Wien. Wied. Ann. 36, p. 835. 1889.

<sup>8)</sup> A. G. Webster. Phys. Rev. 16, p. 248. 1903.

и четвертый методы предполагают простое синусоидальное колебание.

Вопросъ относительно того, насколько указанные методы даютъ согласные результаты при абсолютномъ измѣреніи силы звука, до настоящаго времени оставался открытымъ, т. к. экспериментальное сравненіе методовъ не было осуществлено, и измѣренія, сдѣланныя однимъ методомъ, не были провѣрены другими. По предложенію профессора П. Н. Лебедева я попытался пополнить этотъ пробѣлъ; настоящая статья посвящена сравненію метода звукового давленія съ методомъ вибраціоннаго манометра Вина.

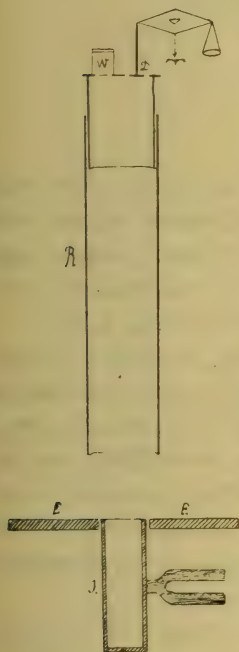
## 1. Расположеніе опытовъ и приборы.

При производствѣ опытовъ приходилось пользоваться звукомъ весьма большой силы, т. к. при слабомъ звукѣ, постороннія вліянія, къ которымъ особенно чувствителенъ аппаратъ, измѣряющій звуковое давленіе, вносили бы значительныя ошибки въ наблюденія; въ виду этого пришлось пользоваться слѣдующимъ расположеніемъ (черт. 1).

Звуковыя колебанія, идущія отъ резонанснаго ящика электромагнитнаго камертона, возбуждаютъ сильныя стоячія колебанія въ вертикальной трубѣ-резонаторѣ *R*.

Въ верхней стѣнкѣ этой трубы сдѣлано два отверстія, одно закрыто вибраціоннымъ манометромъ Вина, другое поршнемъ *D* давиднаго аппарата, висящимъ на коромыслѣ вѣсовъ. Измѣренія производятся одновременно обоими аппаратами, и вычисленныя отсюда величины для силы стоячаго колебанія сравниваются между собою.

1. Источникомъ звука служило отверстіе резонанснаго ящика камертона  $Ut_3$  (512 колебаній въ сек.), вдѣланное съ небольшимъ зазоромъ въ горизонтальный деревянный щитъ *E* (черт. 1). Въ виду того, что для возбужденія камертона-источника употреблялся токъ значительной силы, автоматическій платиновый прерыватель не могъ быть примѣненъ, а пришлось пользоваться турбиннымъ прерывате-

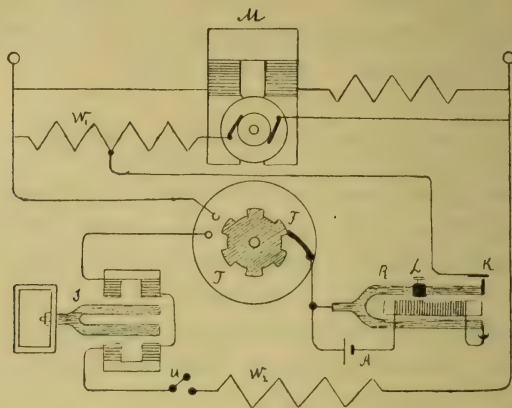


Черт. 1.

чительной силы, автоматическій платиновый прерыватель не могъ быть примѣненъ, а пришлось пользоваться турбиннымъ прерывате-

лемъ, въ которомъ число перерывовъ регулировалось камертономъ-регуляторомъ, имѣющимъ подвижные грузы, по способу проф. П. Н. Лебедева <sup>1)</sup>).

Схема расположенія видна на черт. 2. Электромагнитный камертонъ-регуляторъ  $R$  (256 простыхъ колебаній въ секунду), возбуждается отъ аккумулятора  $A$  и замыкаетъ короткимъ замыканіемъ часть  $W_1$  цѣпи якоря небольшого электродвигателя; одинъ



Черт. 2.

разъ въ теченіи каждого полного колебанія камертона-регулятора короткое замыканіе прерывается на желѣзной звѣздѣ, насаженной на ось турбины, при помощи скользящей по ея зубцамъ стальной пружины  $F$ , чѣмъ синхронизируется вращеніе оси турбины съ колебаніями камертона-регулятора <sup>2)</sup> (подробн. Р. Lebedew, l. c.).

Прерывающая звѣзда имѣетъ шесть зубцовъ, а кранецъ турбиннаго прерывателя двѣнадцать, что даетъ нужное число перерывовъ камертона-источника  $S$ . При помощи подвижныхъ грузовъ  $L$  камертонъ-регуляторъ  $R$  можетъ быть настроенъ на наибольшее возбужденіе камертона-источника  $S$ . Токъ, какъ для возбужденія камертона-источника, такъ и для двигателя берется отъ аккумуляторной батареи института (110 V). Сила его регулируется сопротивлениями  $W_1$  и  $W_2$ . Цѣпь можетъ быть разомкнута ключемъ  $U$ .

2. Труба-резонаторъ изъ толстаго (3 мм.) цинка въ діаметрѣ имѣетъ 16,3 см. Часть ея, несущая измѣрительные приборы, имѣетъ

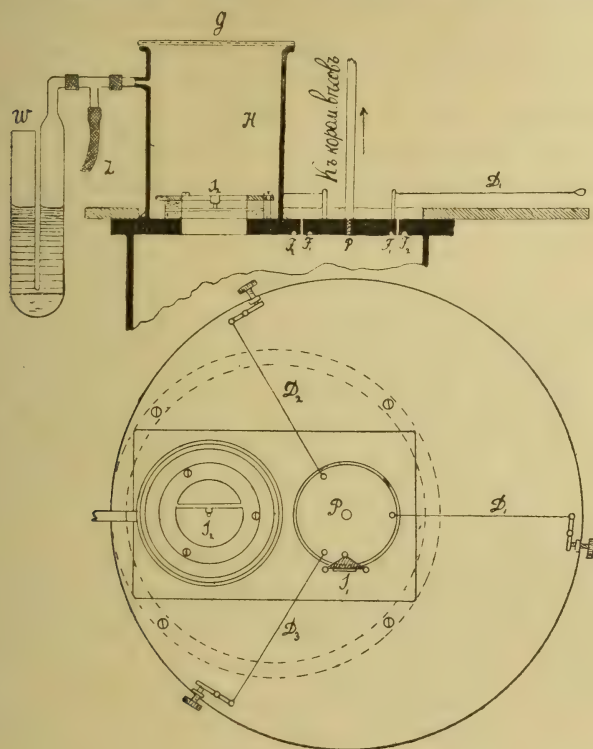
<sup>1)</sup> Р. Lebedew. Wied. Ann. 59, p. 118. 1896.

<sup>2)</sup> На оси двигателя насаженъ вѣстрякъ, чтобы ходъ его былъ, по возможности, равномернѣе.



въ длину около 20 ст. На эту послѣднюю можетъ быть надвинутъ цилиндръ длиною приблизительно 25 см. такъ, что получается резонансъ на  $\frac{\lambda}{4}$ ; или другой цилиндръ длиною 90 см., который позволяетъ получить резонансъ при  $\frac{3\lambda}{4}$ .

3. Давильный приборъ (черт. 3) состоитъ изъ металлическаго поршня  $p$  (діам. 50, толщ. 5 мм.), входящаго съ зазоромъ въ 0,5 мм. въ отверстіе, сдѣланное въ днѣ резонатора. Поршень подвѣшенъ къ коромыслу вѣсовъ и уравновѣшенъ соотвѣтствующей



Черт. 3.

нагрузкой. Въ зазоръ пускается нѣсколько капель жидкаго машиннаго масла, чтобы черезъ него избытокъ давленія не могъ выравниваться; масло поддерживается въ зазорѣ капиллярными силами. (Чтобы масло не растекалось по поверхности поршня и стѣнкѣ резонатора, сдѣланы кольцевыя заточки  $F_1F_1$  и  $F_2F_2$ ). Для уничтоженія прилипанія поршня къ стѣнкѣ отверстія, вызываемаго капиллярными силами масла, на поршнѣ устроено три штифта, къ

которымъ прикрѣплены три направляющія проволоки  $D_1 D_2 D_3$  (длина проволокъ 10 см., толщ. 0,1 мм.). Натяженіе проволокъ регулируется микрометрически, и поршень можетъ быть удержанъ въ своемъ центральномъ положеніи, при чемъ малыя вертикальныя перемѣщенія поршня стѣснены весьма незначительно. Наблюденіе вертикальныхъ перемѣщеній производилось зеркальнымъ способомъ: зеркало укрѣплялось вертикально на маленькомъ треножникѣ, двѣ ножки котораго стояли на неподвижной части дна резонатора, а третья на подвижномъ поршнѣ—если поршень подымался кверху, то зеркало соответственно наклонялось впередъ. Для опредѣленія цѣны дѣлений шкалы чашки вѣсовъ перегружались грузомъ въ 0,01 гр.

4. Вибраціонный манометръ Вина состоитъ изъ граммофонной стеклянной мембраны (діам. 4 см., толщ. 0,24 мм.), собственный тонъ которой лежитъ значительно выше тона изслѣдуемаго звука; мембрана прижата къ отверстию въ днѣ резонатора между двумя каучуковыми кольцами. Маленькое зеркало  $S_2$  ( $2 \times 2$  мм.) прилѣплено къ изогнутой металлической полоскѣ, одинъ конецъ полоски прилѣпленъ къ центру мембраны, другой къ мостику, впаянному въ кольцо, которымъ прижата мембрана. Весь манометръ покрытъ просторнымъ металлическимъ колпакомъ  $H$  со стеклянной стѣнкой  $G$ ; колпакъ сообщается съ водянымъ манометромъ  $W$  и каучуковой трубкой  $L$ . Чтобы цѣнить показанія вибраціоннаго манометра въ абсолютной мѣрѣ въ колпакъ нагнетался или изъ него вытягивался ртомъ воздухъ, и когда желательная разность давленій была достигнута — отсчитывалось показаніе водяного манометра  $W$ . Для наблюденія вибраціоннаго манометра служила труба съ окулярнымъ микрометромъ, въ которую разсматривалось изображеніе нити лампы накаливанія въ зеркальцѣ манометра; для удобства наблюденія надъ вибраціоннымъ манометромъ помѣщалось, подъ угл.  $45^\circ$  къ горизонту, зеркало (не изображенное на чертежѣ), и такимъ образомъ наблюденія производились въ трубу, расположенную горизонтально. Трубы для наблюденія вибраціоннаго манометра и давяльнаго аппарата помѣщаются рядомъ, и такимъ образомъ отсчеты можно производить непосредственно одинъ за другимъ.

## II. Энергія стоячаго звукового колебанія.

Если задано стоячее звуковое колебаніе и  $V_m$  маскимальная скорость частицъ воздуха въ пучности стоячей волны, гдѣ, какъ извѣстно, вся энергія представляется въ кинетической формѣ, то средняя квадратичная скорость частицъ въ этомъ мѣстѣ волны выразится

$$V_0 = \frac{V_m}{\sqrt{2}},$$

а энергія, отнесенная къ единицѣ объема, т. е. плотность энергіи  $E$ , если  $\rho$  — плотность газа, выразится формулой

$$E = \frac{\rho V_0^2}{2} = \frac{\rho V_m^2}{4}.$$

Лордъ Рэлей (1 с. р. 366), рассматривая дѣйствіе стоячей волны на стѣнку, отражающую звукъ, нашелъ, что на эту стѣнку въ направленіи падающей волны дѣйствуетъ сила  $L$ , которая и называется звуковымъ давленіемъ; эта сила прямо пропорціональна плотоости энергіи  $E$  и зависитъ отъ отношенія теплоемкостей  $\gamma$ ; мы имѣемъ

$$E = \frac{2L}{\gamma + 1}.$$

Въ описанномъ давильномъ аппаратѣ мы получаемъ давленіе въ граммахъ ( $q$ ) на квадратный сантиметръ. Принимая ускореніе силы тяжести  $g = 981 \text{ cm. sec}^{-2}$  и  $\gamma = 1,41$  мы получимъ

$$E = \frac{2gq}{\gamma + 1} = 814 q \text{ эрговъ въ куб. сантим.} \quad (1)$$

На стѣнкѣ, отражающей звукъ, кромѣ постоянного избытка давленія имѣютъ мѣсто періодическія измѣненія давленія. Отношеніе наибольшей варіаціи давленія  $p$ —къ давленію атмосферы  $P$  въ случаѣ простого синусоидальнаго колебанія выразится по Тёплеру и Больтцманну (1 с. р. 343 и 344)

$$\frac{p}{P} = \frac{4\pi A}{c \cdot T} \cdot \gamma,$$

гдѣ  $A$  амплитуда частицъ воздуха въ пучности стоячей волны,  $T$ —періодъ колебанія и  $c$  скорость распространенія звука.

Такъ какъ  $V_m = \frac{2\pi A}{T}$ , то изъ предыдущаго

$$V_m = \frac{2\pi A}{T} = \frac{cp}{2\gamma P};$$

далѣе, т. е.

$$c^2 = \frac{\gamma P}{\rho},$$

то  $E$  выразится независимо отъ высоты тона

$$E = \frac{p^2}{16\gamma P}.$$

Наибольшая варіація давленія  $h$  въ настоящемъ изслѣдованіи измѣряется въ сантиметрахъ водяного столба водяного манометра.



метра, а высота барометра В въ сантиметрахъ ртути (плотность ртути съ достаточной точностью можетъ быть принята  $\delta = 13,6$ ); въ такомъ случаѣ

$$E = \frac{gh^2}{16 \cdot \gamma \cdot \delta \cdot B} = 3,20 \frac{h^2}{B} \text{ эрговъ въ куб. сантим.} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

### III. Предварительные опыты.

Однимъ изъ главныхъ условій выполнимости настоящаго изслѣдованія было постоянство силы звука источника; въ этомъ отношеніи описанный выше синхронный турбинный прерыватель давалъ значительно лучшіе результаты, чѣмъ обыкновенный платиновый контактъ; получить абсолютнаго постоянства силы звука однако не удалось—источникъ давалъ незначительные неправильные толчки, что обуславливаетъ нѣкоторую неточность въ наблюденіяхъ какъ Виновскаго манометра, такъ и давилънаго аппарата.

Силу тока, возбуждавшаго камертонъ-источникъ, нельзя было брать больше извѣстной величины, такъ какъ при очень большой амплитудѣ замѣтно сказывается вліяніе измѣненія амплитуды на періодъ—явленіе, извѣстное изъ работъ Кемпфъ-Гартманна <sup>1)</sup>.

Что касается измѣреній давилънымъ аппаратомъ, то слѣдуетъ замѣтить, что чувствительность прибора со временемъ можетъ мѣняться вслѣдствіе измѣненія натяженія направляющихъ проволокъ ( $D_1 D_2 D_3$  черт. 3), и поэтому должна быть вновь опредѣлена передъ каждымъ наблюденіемъ. Помѣщеніе жидкаго масла въ зазоръ есть совершенно необходимое условіе правильнаго показанія прибора: если зазоръ открытъ, то избытокъ давленія на стѣнку резонатора частію выравнивается черезъ короткую щель, и показанія прибора дѣлаются совершенно неопредѣленными.

Дворжакъ <sup>2)</sup> показалъ еще въ 1876 году, что при помощи водяного манометра можно обнаружить избытокъ давленія въ узлѣ стоячей звуковой волны; поэтому былъ предпринятъ рядъ опытовъ измѣренія звукового давленія при помощи манометра Тѣплера <sup>3)</sup>; эти опыты привели къ неожиданному результату: величина перемѣщенія жидкости замѣтно зависитъ отъ условій краевъ отверстія и измѣненія діаметра соединительныхъ трубокъ: эти обстоятельства могли измѣнять не только величину измѣряемаго давленія въ широкихъ предѣлахъ, но также и знакъ послѣдняго. Эти наблюденія

<sup>1)</sup> R. Kempt-Hartmann. Ann. d. Phys. 13, p. 124. 1904.

<sup>2)</sup> V. Dvorak. Pogg. Ann. 157, p. 42. 1876.

<sup>3)</sup> A. Toepler. Wied. Ann. 56, p. 609. 1895.

показываютъ, что при помощи простыхъ манометровъ съ жидкостью нельзя мѣрить избытокъ давленія въ колеблющемся газѣ.

При наблюденіи вибраціоннаго манометра Вина слѣдуетъ имѣть въ виду, что небольшіе размѣры зеркала, при разсматриваніи въ немъ изображенія волоска лампы накаливанія даютъ диффракціонную картину, такъ что получается нѣсколько размытое изображеніе волоска—занимающее одно дѣленіе окулярнаго микрометра, которое и слѣдуетъ при измѣреніяхъ вычитать изъ размытія, измѣряющаго амплитуду колебанія мембраны.

Было произведено также наблюденіе, имѣющее цѣлью обнаружить, не можетъ ли присутствіе колпака Н (черт. 3) вліять на показанія манометра Вина: стеклянная пластинка снималась и вновь наклеивалась на колпакъ Н—однако сколько-нибудь замѣтнаго вліянія на показанія манометра она не оказывала.

#### IV. Абсолютныя измѣренія.

При абсолютныхъ измѣреніяхъ наблюденія показаній сравнимыхъ методовъ производились непосредственно одно за другимъ, и плотность энергіи, вычисленная изъ cadaго отдѣльнаго наблюденія одного метода, сравнивалась съ таковою же изъ соотвѣстныхъ данныхъ наблюденія другого.

Въ качествѣ примѣра можетъ служить протоколъ одного изъ измѣреній.

##### А. Наблюденія давилнаго прибора.

Диаметръ поршня — 5,0 см.

Отклоненіе при перегрузкѣ въ 0,01 гр. 28,5 дѣл. шкалы.

Отклоненіе, вызванное звуковымъ давленіемъ — 30,2 д. ш.

Отсюда звуковое давленіе на квадратный см.

$$q = 0,00054 \text{ гр.},$$

а плотность энергіи, вычисленная по формулѣ (1),

$$E_1 = 0,439 \text{ эрг.}$$

##### В. Наблюденіе вибраціоннаго манометра.

Чувствительность манометра: 20 дѣленій окулярнаго микрометра соотвѣтствуютъ 3,42 см. водяного столба. Отсчетъ барометра:  $B = 73,4$  см.

Размытіе изображенія волоска лампы накаливанія, вызванное звуковыми колебаніями, занимаетъ 18,5 дѣленій окулярнаго микрометра.

Отсюда наибольшая вариация давления у мембраны

$$h = 3,17 \text{ см. водяного столба,}$$

и по формулѣ (2) плотность энергій

$$E_2 = 0,436 \text{ эргъ.}$$

Чтобы имѣть возможность судить о степени согласія показаній методовъ, привожу одну сравнительную таблицу величинъ плотности энергій.

Давильн. апп.	Вибрац. ман.	Отношеніе.
$E_1$	$E_2$	$\frac{E_1}{E_2}$
0,447	0,436	1,03
0,499	0,510	0,98
0,484	0,510	0,95
0,470	0,484	0,97
0,448	0,460	0,97
0,473	0,484	0,98
0,455	0,460	0,99
0,439	0,436	1,01

Аналогичныя серіи наблюденій, сдѣланныя при различныхъ интенсивностяхъ звука, даютъ такое же согласіе результатовъ, какъ при короткомъ  $\left(-\frac{\lambda}{4}\right)$ , такъ и при длинномъ  $\left(-\frac{3\lambda}{4}\right)$  резонаторѣ. Въ среднемъ результаты измѣренія давяльнымъ аппаратомъ на 2 процента меньше результатовъ измѣренія вибраціоннымъ манометромъ. Эта разница можетъ быть отнесена на счетъ возможныхъ систематическихъ ошибокъ при отсчетахъ.

Результаты настоящаго изслѣдованія можно свести къ слѣдующему: звуковое давленіе и періодическія измѣненія давленія у отражающей стѣнки при абсолютномъ измѣреніи силы интенсивнаго звукового колебанія въ предѣлахъ 2% даютъ согласные результаты.

Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ выразить благодарность профессору П. Н. Лебедеву за предложеніе темы, руководство и помощь, которыми я пользовался во все время работы, и профессору А. П. Соколову за предоставленіе въ мое распоряженіе приборовъ.

Физическій Институтъ Московскаго Университета.

Августъ 1906 г.



## La comparaison des différentes méthodes pour mesurer en valeur absolue l'intensité du son (pp. 410--418).

Par M. V. Zernov.

Les expériences de l'auteur ont pour but de comparer les résultats des mesures absolues de l'intensité du son effectuées par deux différentes méthodes: 1°—la méthode de pression de l'onde sonore sur une paroi (Lord Rayleigh, W. Altberg) et 2°—la méthode du manomètre oscillatoire de M. Max Wien. La plaque qui reçoit la pression et la membrane du manomètre étaient placées dans le même noeud du tube résonateur (fig. 1 et 3); le diapason-vibreur (*S*) muni d'une caisse de résonance était activé par un courant électrique de grande intensité; dans le circuit de la turbine interrompant le courant était introduit (fig. 2) le diapason-régulateur *R* (procédé de M. P. Lebedev). Après les modifications apportées par l'auteur aux appareils correspondants les mesures accomplies par les deux susdites méthodes donnent des résultats ne différant que de 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

# ПРОТОКОЛЪ

245 (295)-го засѣданія Физическаго Отд. Р. Ф.-Х. О.

12-го сентября 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 26 членовъ.

1) Н. А. Гезехусъ сообщаетъ біографическія свѣдѣнія о скончавшихся нынѣшнимъ лѣтомъ проф. Пауль Друде († 5 іюля/22 іюня) и проф. Лудвига Больцмана († 6 сентября/24 августа) и приглашаетъ почтить память покойныхъ ученыхъ вставаніемъ.

2) И. И. Боргманъ предлагаетъ выразить отъ имени Физич. Отд. соболезнованіе Берлинскому Физическому Обществу и Вѣнскому Университету, какъ учрежденіямъ, членами которыхъ были профессора Друде и Больцманъ.

Предложеніе принято.

3) В. С. Игнатовскій въ прочувствованныхъ словахъ излагаетъ личныя воспоминанія о проф. Друде.

4) Н. А. Гезехусъ читаетъ отвѣтное письмо, полученное имъ отъ президента Французскаго Физическаго Общества въ отвѣтъ на телеграмму, отправленную по поводу смерти П. Кюри.

5) Оглашается заявленіе Совѣта Отдѣленія Химіи отъ 12 мая 1906 года (напечатано въ протоколѣ Общаго Собранія Р. Ф.-Х. О. 21 октября 1906 г.).

Заявленіе, по предложенію И. И. Боргмана, принимается Физическимъ Отдѣленіемъ къ свѣдѣнію.

6) И. И. Боргманъ указываетъ на необходимость выяснить нѣкоторые вопросы, связанные съ предстоящимъ раздѣленіемъ Общества, на примѣръ вопросъ о пожизненныхъ и почетныхъ членахъ.

7) А. П. Афанасьевъ полагаетъ, что не слѣдуетъ разсматривать образованіе Физическаго Общества, какъ возникновеніе новаго общества, такъ какъ это можетъ осложнить вопросъ о передачѣ капиталовъ Физическаго Отдѣленія новому обществу.

8) И. И. Боргманъ, соглашаясь съ этимъ мнѣніемъ, рекомендуетъ трактовать предстоящее преобразованіе только, какъ перемѣну въ названіи Общества.

Проектъ устава слѣдовало бы передать на предварительное разсмотрѣніе юристу во избѣжаніе возможныхъ недоразумѣній въ будущемъ.

9) Н. А. Гезехусъ сообщаетъ, что проектъ устава Физическаго Общества будетъ напечатанъ и разосланъ членамъ Отдѣленія для замѣчаній, которыя будутъ приняты Совѣтомъ.

10) Предлагается въ члены Физич. Отд. Р. Ф.-Х. О. инженеръ Абрамъ Федоровичъ Іоффе.

Рекомендуютъ Н. Г. Егоровъ, Н. Н. Георгіевскій и Н. А. Гезехусъ.

11) А. А. Саткевичъ дѣлаетъ сообщеніе: «О формулировкѣ перваго закона термодинамики».

Сообщеніе напечатано въ Журналѣ Общества.

Докладъ вызвалъ оживленный обмѣнъ мнѣній, въ которомъ приняли участіе О. Д. Хвольсонъ, И. И. Боргманъ, В. С. Игнатовскій, Б. П. Вейнбергъ, А. А. Добіашъ и А. Л. Корольковъ. Сущность возраженій оппонентовъ состояла въ томъ, что докладчикъ, рассматривая частный случай, детализуетъ вопросъ и умаляетъ широкую интерпретацію перваго начала, исходя изъ формулъ гидродинамики.

12) Б. П. Вейнбергъ дѣлаетъ сообщеніе: «О теоретической возможности существованія жидкихъ кристалловъ».

Докладчикъ указалъ, что въ понятіи о жидкомъ кристаллѣ нѣтъ того внутренняго противорѣчія, которое существовало бы, если бы отождествлять кристаллическое состояніе съ твердымъ. Такое отождествленіе, на которомъ прежде настаивалъ Тамманъ, не имѣетъ значенія для его теорій и является излишнимъ, такъ какъ кристаллическія тѣла отличаются отъ аморфныхъ качественнымъ признакомъ различія—неодинаковостью силы (и другихъ свойствъ) по различнымъ направленіямъ,—тогда какъ твердыя тѣла отличаются отъ жидкихъ количественнымъ признакомъ различія—величиной силы, потребной для измѣненія ихъ формы.

Можно было бы однако полагать, что кристаллическія тѣла, съ одной стороны, и твердыя тѣла, съ другой, обладаютъ особымъ характеромъ силъ. Но пропорціональность силы величинѣ деформации, наблюдаемая у упругихъ твердыхъ тѣлъ до предѣла упругости, была наблюдаема Шведсвымъ и у  $\frac{1}{2}$ -процентнаго раствора желатины. Законъ же релаксаціи, наблюдаемый Шведовымъ у того же раствора и подходящий къ нѣкоторымъ наблюденіямъ Рейгера надъ просушенной желатиною и Де-Метца надъ копало-



вымъ лакомъ, ведетъ къ обратной пропорціональности быстротѣ деформаци и избытка коэффиціента внутренняго тренія при этой быстротѣ надъ коэффиціентомъ внутренняго тренія при безконечно большой быстротѣ деформаци. Послѣдняя зависимость оправдывается, какъ для 1-процентнаго раствора желатинны (опыты Шведова)—аморфной жидкости,—такъ и для рѣчного льда (опыты докладчика)—кристаллическаго твердаго тѣла.

Въ частномъ случаѣ предѣла упругости, равнаго нулю практически или абсолютно, получаютъ законъ релаксаціи, подходящий къ ряду пластичныхъ твердыхъ тѣлъ, и постоянство коэффиціента внутренняго тренія, наблюдаемое для громаднаго большинства жидкостей и для нѣкоторыхъ пластичныхъ твердыхъ тѣлъ. Такимъ образомъ и по характеру, какъ и по величинѣ силъ, нѣтъ качественныхъ различій между твердыми и жидкими тѣлами и нѣтъ качественныхъ различій между кристаллическими и аморфными тѣлами. Поэтому, съ точки зрѣнія силъ сопротивленія измѣненію формы, на которой основано различіе понятій «твердое» и «жидкое», вполне допустимо существованіе твердыхъ, мягкихъ, текучихъ и жидкихъ кристалловъ, какъ допустимо и существованіе твердыхъ, мягкихъ, текучихъ и жидкихъ аморфныхъ тѣлъ.

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ О-ва.

Замѣчанія сдѣлали Н. Г. Егоровъ, И. И. Боргманъ, В. С. Игнатовскій и О. Д. Хвольсонъ.

13) Н. А. Гезехусъ дѣлаетъ сообщеніе: «О термоэлектричествѣ».

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ Общества.

Замѣчанія сдѣлали О. Д. Хвольсонъ, И. И. Боргманъ и Н. Г. Егоровъ.

14) Д. А. Рожанскій дѣлаетъ сообщеніе: «Къ теоріи поющей вольтовой дуги».

Сообщеніе будетъ напечатано въ журналѣ О-ва.

Въ библіотеку Физическ. Отдѣленія поступили слѣдующія изданія:

1. А. Л. Корольковъ. Учебникъ Физики для артиллерійскихъ училищъ. Ч. 1. Термометрія, колориметрія, теплота и работа, теплопроводность. СПб. 1906.

2. O. D. Chwolson. Professeur ordinaire à l'Université Impériale de St-Petersbourg. Traité de Physique. Ouvrage traduit sur les éditions russe et allemande par E. Davaux. Edition revue et considérablement augmentée par l'Auteur. T. I, second fascicule, T. II, second fascicule. Paris. 1906.

# ПРОТОКОЛЪ

46 (296)-го засѣданія Физическаго Отд. Р. Ф.-Х. О.

10-го октября 1906 г.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 35 членовъ.

1) Предсѣдатель сообщаетъ о кончинѣ академика Ф. Ф. Бейльштейна и д-ра И. Л. Янушкевича, членовъ Р. Ф.-Х. О-ва.

2) Б. П. Вейнбергъ сообщаетъ біографическія свѣдѣнія о недавно скончавшихся В. И. Воробьевъ, А. Н. Карвожицкомъ и А. Г. Геричъ.

Память покойныхъ ученыхъ по предложенію предсѣдателя почетна вставаніемъ.

3) Предсѣдатель доводитъ до свѣдѣнія Отдѣленія, что первое присужденіе преміи имени А. С. Попова должно состояться 31 декабря 1906 г. Согласно § 7 положенія о преміи отъ Физич. Отд. олжны быть избраны 2 делегата въ комиссію по присужденію преміи.

По предложенію Н. Г. Егорова въ комиссію делегатами отъ Отдѣленія единогласно избраны Н. А. Гезехусъ и И. И. Боргманъ.

4) А. П. Афанасьевъ проситъ Отдѣленіе назначить срокъ для кончанія сбора и передачи въ комиссію суммъ по подписному листу на премію А. С. Попова.

Постановлено просить казначея передать собранныя деньги къ декабря 1906 г.

5) Н. А. Гезехусъ напоминаетъ объ учрежденіи Ф. Отд. преміи имени О. О. Петрушевскаго, первое присужденіе которой должно состояться въ годовомъ декабрьскомъ засѣданіи въ 1907 году.

6) Н. Г. Егоровъ указываетъ на желательность принять мѣры къ болѣе широкому оглашенію положенія объ этой преміи: можно было бы напечатать объ ней въ газетахъ и, во всякомъ случаѣ, выставить объявленіе о ней въ университетѣ, для свѣдѣнія студентовъ, имѣющихъ право принять участіе въ конкурсѣ.

7) Н. А. Гезехусъ читаетъ письмо предсѣдателя Берлинскаго

Физическаго Общества, полученное въ отвѣтъ на выраженное Физ. Отдѣленіемъ соболѣзнованіе по поводу смерти проф. Друде.

8) Докладывается письмо Ю. А. Миркалова, механика, д. чл. Р. Астрономич. Общества, съ просьбой о передачѣ ему во временное пользованіе для работъ по изслѣдованію и усовершенствованію параллактическихъ установокъ принадлежащаго Физ. Отд. рефрактора.

Постановлено — отложить рѣшеніе вопроса до слѣд. засѣданія, когда будутъ выяснены условія передачи и пользованія инструментомъ.

9) Обсуждается по параграфамъ проектъ устава Р. Физ. Общества, въ редакціи, измѣненной Совѣтомъ, согласно присланнымъ гг. членами Отдѣленія замѣчаніямъ.

Въ предварительномъ обсужденіи проекта приняли участіе слѣд. лица: В. В. Шипчинскій, Н. Г. Егоровъ, И. И. Боргманъ, А. П. Афанасьевъ, Н. А. Смирновъ, А. Л. Корольковъ, В. Ф. Миткевичъ и др.

Въ виду недостаточнаго числа членовъ постановлено окончательное утвержденіе проекта перенести на слѣд. засѣданіе, а для детальнаго обсужденія проекта, по предложенію Н. Г. Егорова, пригласить гг. членовъ Отдѣленія, желающихъ принять участіе въ выработкѣ устава, на особое засѣданіе 17-го октября въ 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ч. дня.

10) Согласно правиламъ Отдѣленія въ концѣ 1906 г. покидаютъ свои должности: предсѣдатель Н. А. Гезехусъ, дѣлопроизводитель Н. А. Орловъ, членъ Совѣта Отдѣленія В. Ф. Миткевичъ, членъ Совѣта О-ва А. Л. Корольковъ, иногородній членъ Совѣта Отдѣла І. І. Косоноговъ. Въ настоящемъ засѣданіи Совѣтъ предлагаетъ своихъ кандидатовъ и производится оглашеніе кандидатовъ, предлагаемыхъ гг. членами.

Кандидаты Совѣта: по должности товарища предсѣдателя Д. К. Бобылевъ, — товарища дѣлопроизводителя Н. Н. Георгіевскій, — члена Совѣта Отдѣленія Н. А. Булгаковъ, — иногородняго члена Совѣта Ф. Я. Капустинъ.

Кандидатами членовъ Отдѣленія по поданнымъ запискамъ являются—по должности товарища предсѣдателя: С. Я. Терешинъ, А. Л. Корольковъ и Н. А. Морозовъ,—тов. дѣлопроизв. Б. И. Зубаревъ,—члена Сов. Отд. С. Я. Терешинъ, А. А. Добіашъ, В. П. Вейнбергъ, В. Л. Розенбергъ и Д. А. Купріяновъ, — иногородняго члена Совѣта Отдѣленія Б. П. Вейнбергъ и Н. П. Кастеринъ.

11) Предлагается въ члены Отдѣленія Надежда Васильевна



Галли, окончившая Высшіе Женскіе Курсы. Рекомендуютъ Д. С. Рождественскій, А. П. Афанасьевъ и К. К. Баумгартъ.

12) Н. А. Орловъ показывалъ опытъ, могущій служить для демонстраціи текучести вара.

Стеклянная воронка вплавлена широкимъ отверстіемъ (діам. 19 сант.) въ плитку изъ вара толщиною въ 2—3 сант.; узкое отверстие воронки при помощи тройника и резиновыхъ трубокъ соединяется съ двойнымъ каучуковымъ баллономъ (отъ пульверизатора). При нагнетаніи послѣднимъ въ воронку воздуха плитка изъ вара при обыкновенной температурѣ быстро деформируется и въ теченіе часа образуетъ большой правильной формы пузырь изъ вара. Необходимое для этого давленіе не превышаетъ 12—15 см. ртути.

Если давленіе на стѣнки растущаго пузыря увеличить, наступаетъ разрывъ, причемъ пузырь съ шумомъ разбивается на хрупкіе черепки.

И. И. Боргманъ указалъ докладчику на возможность видоизмѣнить его опытъ, помѣстивъ подъ плиткой изъ вара металлическую сѣтку и заставляя варъ проходить сквозь нее подъ давленіемъ въ видѣ струй.

---

# ПРОТОКОЛЬ

## Общаго Собранія Р. Ф.-Х. Общества.

21 октября 1906 года.

Предсѣдательствуетъ Н. А. Гезехусъ.

Присутствуютъ 47 членовъ.

1) Предсѣдатель открываетъ собраніе рѣчью, въ которой излагаетъ краткую исторію возникновенія Физическаго и Химическаго Общества и сліянія ихъ въ Р. Ф.-Х. Общество, происшедшее въ 1877 году по иниціативѣ Д. И. Менделѣева.

2) Дѣлопроизводитель читаетъ протоколы засѣданій, посвященныхъ вопросу о раздѣленіи Р. Ф.-Х. О-ва:

а) протоколъ Общаго Собранія Р. Ф.-Х. О. 29 Декабря 1905 года,

б) протоколъ засѣданія Отд. Химіи 2 Марта 1906 года,

в) протоколъ засѣданія Совѣта отд. Химіи 7 Марта 1906 года,

г) протоколъ засѣданія Отд. Физики 14 Марта 1906 года,

д) заявленіе Совѣта Отд. Химіи отъ 12 Мая 1906 года:

«Согласно постановленію Отд. Химіи 2 Марта сего года всѣмъ членамъ Отдѣленія Химіи было разослано извлеченіе изъ протокола съ предложеніемъ высказать свое мнѣніе по поводу раздѣленія Р. Ф.-Х. О-ва. Къ назначенному сроку полученъ былъ только одинъ отрицательный отвѣтъ.

Поэтому въ Отдѣленіи Химіи вопросъ считается рѣшеннымъ въ смыслѣ желательности раздѣленія, согласно постановленію комиссіи, о чемъ имѣемъ честь довести до свѣдѣнія Отдѣленія Физики».

е) постановленіе Совѣта Р. Ф.-Х. О. 1 Октября 1906 года:

«Ввиду принципіальнаго постановленія Отд. Химіи отъ 11 Мая 1906 г. объ раздѣленіи Р. Ф.-Х. О-ва на два самостоятельныхъ общества и ввиду того, что Физическое Отдѣленіе не находитъ возможнымъ препятствовать этому раздѣленію Совѣтъ, Р. Ф.-Х. О. вноситъ на утвержденіе Общаго Собранія слѣдующія предложенія:

I. Санкціонировать раздѣленіе Р. Ф.-Х. О. на два Общества.

II. Поручить Совѣту Р. Ф.-Х. О. войти съ ходатайствомъ въ Совѣтъ Университета отъ имени О-ва о преобразованіи Р. Ф.-Х. О.

въ два самостоятельныхъ Общества съ 1 Января 1907 г. согласно уставамъ, выработаннымъ Отдѣленіями.

### III. Постановить, что

а) въ уставахъ обоихъ Обществъ должны находиться параграфы объ устройствѣ ежегодныхъ совмѣстныхъ Собраній обоихъ Обществъ, организація коихъ возлагается на Совѣты обоихъ Обществъ.

б) почетные члены Р. Ф.-Х. О. считаются почетными членами обоихъ Обществъ.

в) пожизненные члены Физ. и Химич. Отдѣленій Р. Ф.-Х. О. считаются пожизненными членами соотвѣтствующаго Общества, но получаютъ журналы обоихъ новыхъ Обществъ.

г) все имущество и всѣ капиталы отдѣленій Р. Ф.-Х. О. передаются новымъ Обществамъ: Отд. физики — Физическому О-ву, Отд. химіи — Химическому.

IV. Раздѣлъ остающихся экземпляровъ журнала Р. Ф.-Х. О. поручить произвести казначеямъ обоихъ Отдѣленій настоящимъ и бывшимъ».

з) М. А. Рыкачевъ спрашиваетъ, сколько голосовъ было подано въ Химич. Отдѣленіи за раздѣленіе О-ва.

В. Е. Тищенко разъясняетъ, что въ Химич. Отдѣленіи былъ поставленъ вопросъ, кто противъ раздѣленія; не приславшіе отвѣта члены считались подавшими голосъ за раздѣленіе. Упомянутая въ заявленіи Совѣта Химич. Отд. анкета относится только къ иногороднимъ членамъ, городскимъ же она не разсылалась, такъ какъ вопросъ баллотировался на засѣданіи Отдѣленія.

4. О. Д. Хвольсонъ указаль, что вопросъ былъ поставленъ въ Химич. Отдѣленіи не совсѣмъ правильно; слѣдовало бы произвести и обратное голосованіе. Считааясь въ настоящее время съ опредѣленнымъ рѣшеніемъ Химич. Отдѣленія, О. Д. Хвольсонъ сомнѣвается въ возможности обязательныхъ ежегодныхъ общихъ Собраній обоихъ обществъ.

В. Е. Тищенко объясняетъ, что въ выработанномъ въ Химич. Отдѣленіи проектѣ новаго Устава Химического Общества говорится только о правѣ Обществъ устраивать такія собранія.

Н. А. Гезехусъ также считаетъ неудобнымъ возлагать на новыя Общества обязательство ежегодно устраивать Общія Собранія.

Н. Г. Егоровъ указываетъ на желательность такихъ Собраній послѣ 30-лѣтней совмѣстной дѣятельности двухъ отдѣленій



Р. Ф.-Х. О-ва, такъ какъ у физиковъ и химиковъ есть много общихъ научныхъ вопросовъ.

М. А. Рыкачевъ также высказывается за необходимость совмѣстныхъ Собраній физиковъ и химиковъ.

5) В. К. Лебединскій проситъ слова къ порядку дня и желаетъ знать, считаетъ ли Собраніе принятымъ п. 1 предложенія Совѣта о раздѣленіи Общества.

По разъясненіи Предсѣдателя, что вопросъ еще не рѣшенъ, В. К. Лебединскій спрашиваетъ, какія существуютъ причины раздѣленія О-ва. Предполагаемыя имъ причины—неудобство общаго журнала, невозможность для химическаго отдѣленія понизить плату за журналъ для членовъ отдѣленія физики, наконецъ, существованіе общаго президента обоихъ отдѣленій—устраиваются безъ разложенія О-ва раздѣленіемъ журнала, достаточно высокою подписною платою за химическую его часть и упраздненіемъ должности президента.

Другихъ причинъ ораторъ не знаетъ, но видитъ доказательство, что существуетъ влеченіе къ единству О-ва; въ настоящемъ засѣданіи со всѣхъ сторонъ раздаются голоса объ устройствѣ общихъ засѣданій Физ. и Хим. О-въ; нѣкоторые предлагаютъ даже сдѣлать такія засѣданія обязательными. Какая внѣшняя сила можетъ заставить отдѣльныя О-ва устраивать совмѣстныя засѣданія? Эта сила—то влеченіе Отдѣленій другъ и другу, которое, заключаетъ ораторъ, заставитъ насъ возсоединиться, если въ настоящемъ засѣданіи будетъ рѣшено раздѣленіе.

В. Е. Тищенко указываетъ, какъ на основную причину, вызвавшую вопросъ о раздѣленіи О-ва,—на неудобство совмѣстнаго изданія журнала. Химическая часть журнала растетъ очень быстро, стоимость его изданія увеличивается, не окупая издержекъ изданія, вслѣдствіе чего желаніе Физич. Отдѣленія получать Химическій журналъ на льготныхъ условіяхъ не можетъ быть удовлетворено. Вопросъ же о президентѣ Общества никогда не подымался ни въ Совѣтѣ ни въ засѣданіяхъ Отд. Химіи. Ораторъ напоминаетъ, что сліяніе обществъ произошло по желанію физиковъ, когда они стали печатать свои труды въ химическомъ журналѣ; за раздѣленіемъ журнала, которое произошло по инициативѣ физиковъ, естественно слѣдуетъ раздѣленіе обоихъ отдѣленій, не имѣющихъ послѣ этого естественной связи.

О. Д. Хвольсонъ указываетъ на отсутствіе въ отвѣтѣ В. Е. Тищенко положительныхъ мотивовъ для раздѣленія Общества.

В. В. Шипчинскій высказываетъ предположеніе, что причина раздѣленія О-ва, м. б., заключается въ коренномъ различіи научныхъ интересовъ современныхъ представителей химіи и физики и что поэтому искусственно предотвратить раздѣленіе О-ва ему, представляется невозможнымъ.

О. Д. Хвольсонъ указываетъ, что какъ разъ за послѣдніе 20 лѣтъ объ науки настолько сблизились, что, напр., интересующая физиковъ область радиоактивности, пожалуй, представляетъ большій интересъ для химіи, чѣмъ физики, а съ другой стороны вопросы физической химіи не могутъ не интересовать физиковъ.

А. Е. Фаворскій полагаетъ, что единственная реальная связь отдѣлений—въ журналѣ—теперь нарушена; что же касается до идейной связи, она и по раздѣленіи будетъ поддерживаться, но общества будутъ совершенно независимы.

Ф. Ф. Селивановъ высказываетъ, что раздѣленіе Журнала, уже составившаго себѣ имя и имѣющаго исторію, не желательно. Ради сохраненія Журнала уже слѣдовало бы сохранить и Р. Ф.-Х. О-во. Всѣ экономическіе вопросы могутъ быть разрѣшены, химическая и физическая части Журнала могутъ разсылаться отдѣльно. Когда измѣнятся наши вѣншія условія, научные интересы расширятся, и, навѣрно, снова скажется не ощущаемая теперь связь между отдѣленіями.

Н. Г. Егоровъ напоминаетъ, что за границей существуетъ цѣлый рядъ научныхъ изданій, выходящихъ отдѣльными частями по различнымъ специальностямъ, и выражаетъ надежду, что физическое отдѣленіе не будетъ настаивать на тѣхъ льготныхъ условіяхъ полученія химической части журнала, о которыхъ оно ранѣе хлопотало.

Б. П. Вейнбергъ указываетъ, что вопросъ о раздѣленіи журнала уже рѣшенъ.

М. А. Рыкачевъ также высказываетъ надежду на возможность уладить экономическіе вопросы.

А. А. Добіашъ указываетъ, что достаточнымъ мотивомъ за разьединеніе является отсутствіе мотивовъ за единеніе; между тѣмъ какъ единеніе требуетъ созданія органа съ опредѣленной компетенціей, что можетъ создать значительныя затрудненія.

И. Ф. Шредеръ указываетъ на возможность установленія полной автономіи обоихъ отдѣленій безъ нарушенія цѣлости О-ва.

В. К. Лебединскій говоритъ, что, хотя обсужденіе вопроса о раздѣленіи О-ва, видимо, близится къ концу, онъ все еще не

знаетъ причины этого раздѣленія, но, наоборотъ, были высказаны новые доводы, говорящіе за единство О-ва при полной автономіи отдѣленій, какъ современной формы этого единства. То положеніе, которое 30 лѣтъ назадъ напомнилъ Д. И. Менделѣевъ: «сила въ единеніи», особенно важно въ настоящее время.

6) Н. Г. Егоровъ отмѣчаетъ, что въ рѣчахъ многихъ ораторовъ высказалось опредѣленно нежеланіе раздѣленія О-ва. Онъ полагаетъ, что вопросъ выясненъ и долженъ быть поставленъ на голосованіе.

Н. Г. Егоровъ просить членовъ Физич. Отд. голосовать за нераздѣленіе О-ва.

В. В. Шипчинскій выражаетъ сомнѣніе, можетъ ли быть поставленъ вопросъ о раздѣленіи послѣ рѣшенія его Химическимъ Отдѣленіемъ въ положительномъ смыслѣ.

Н. А. Гезехусъ въ отвѣтъ на послѣднее заявленіе цитируетъ § 9 Устава О-ва, представляющій рѣшеніе дѣлъ, касающихся обоихъ отдѣленій, Общему собранію.

7) На голосованіе ставится вопросъ: раздѣлять ли Р. Ф.-Х. О-во, или не раздѣлять. Баллотировка производится записками. Признаются дѣйствительными два голоса отсутствующихъ членовъ, переданные письмами на имя предсѣдателя.

Подсчетъ голосовъ далъ:

31 голосъ за нераздѣленіе и 17 голосовъ за раздѣленіе О-ва, при одномъ воздержавшемся.

8) Н. Г. Егоровъ приглашаетъ О-во къ дружной совмѣстной работѣ. Высказанное пожеланіе встрѣчается продолжительными аплодисментами. Многіе присутствующіе члены выражаютъ желаніе сохранить въ будущемъ традиціонную обложку Журнала Р. Ф.-Х. О-ва и указываютъ на необходимость поручить совѣтамъ отдѣленій выработать условія полной автономіи отдѣленій съ сохраненіемъ единства О-ва.



## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

О расположеніяхъ методы волнъ въ проволокахъ для цѣлей изслѣдованія дисперсіи въ электрическомъ спектрѣ жидкостей и объ измѣреніи электрическаго показателя преломленія жидкостей.

А. Р. Колли.

## Введеніе.

Вопросъ о природѣ и ходѣ дисперсіи въ электрическомъ спектрѣ жидкостей по сіе время остается открытымъ.

Попытки рѣшить его на основаніи того опытнаго матеріала по измѣренію электрическаго показателя преломленія, который имѣется въ изслѣдованіяхъ Кона, Друде, Маркса, Земана, Коле, Лампа и др., не привели къ положительнымъ результатамъ <sup>1)</sup>, и причину такого неуспѣха надо видѣть какъ въ слишкомъ недостаточной полнотѣ имѣющагося матеріала, такъ главнымъ образомъ и въ томъ обстоятельствѣ, что всѣ измѣренія электрическаго показателя преломленія произведены по существенно различнымъ методамъ, точность и систематическія ошибки которыхъ не только весьма различны, но и не достаточно оцѣнены и выяснены. Въ виду этого не представляется возможнымъ дѣлать даже въ болѣе общихъ чертахъ заключенія о ходѣ дисперсіи, основываясь на разницахъ въ величинахъ показателей преломленія, наблюденныхъ для различныхъ періодовъ колебаній.

Въ виду однако того значенія, которое можетъ имѣть точное знаніе дисперсіи въ электрическомъ спектрѣ какъ для вопросовъ спектральнаго анализа вообще, такъ и для болѣе близкаго знакомства съ молекулярными свойствами жидкости, детальное изученіе этого явленія является весьма желательнымъ.

<sup>1)</sup> E. Marx. Wied. Ann. 66, p. 411. Physik. Zeitschr. 4, p. 531. 1903.

Предпринятый мною трудъ и представляет собою попытку возможно полнаго и точнаго изслѣдованія дисперсіи, которое при томъ имѣлось въ виду произвести по однообразной методѣ.

Въ настоящей статьѣ, составляющей первую часть изслѣдованія, изложены расположенія употреблявшагося метода, и разобраны условія измѣренія электрическаго показателя преломленія, при чемъ особое вниманіе было обращено на выясненіе точности измѣренія, т. е. вліяніе на измѣренную величину показателя преломленія ошибокъ какъ случайныхъ, такъ и систематическихъ.

### Методъ и схема расположенія измѣреній электрическаго показателя преломленія.

Изъ всѣхъ методовъ измѣренія электрическаго показателя преломленія методъ волнъ въ проволокахъ, разработанный въ работахъ Лехера, Кона и главнымъ образомъ болѣе позднихъ работахъ Друде, является въ данное время наиболѣе совершеннымъ. Этотъ методъ, принципъ и детали котораго изложены въ основныхъ работахъ Друде <sup>1)</sup>, и былъ положенъ въ основу всего изслѣдованія.

Для цѣлей точнаго и удобнаго изслѣдованія дисперсіи методъ, по возможности, долженъ удовлетворять слѣдующимъ условіямъ:

1) Періодъ колебанія, для котораго производится измѣреніе показателя преломленія, долженъ быть строго опредѣленнымъ, точно измѣряемымъ и не измѣняться замѣтнымъ образомъ отъ постороннихъ и случайныхъ причинъ.

2) Методъ долженъ давать возможность измѣрить показатель преломленія съ возможно большей точностью (напр. до 0,1%), при чемъ вліяніе на результатъ ошибокъ какъ случайныхъ, такъ и систематическихъ должно быть опредѣленно выяснено.

3) Расположеніе методы должно быть таково, чтобы на проволокахъ удобно и быстро можно было получать любую длину волны въ предѣлахъ изслѣдуемаго спектра.

Для того, чтобы по возможности удовлетворить указаннымъ условіямъ, въ особенности третьему, оказалось необходимымъ видоизмѣнить расположеніе Друде.

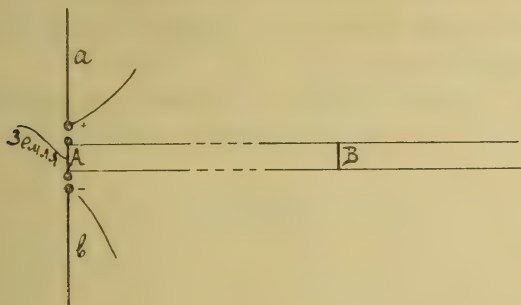
Предварительные опыты, болѣе близкое описаніе которыхъ я опускаю, гдѣ при соотвѣтственныхъ измѣненіяхъ въ расположеніи методы, способъ возбужденія волнъ былъ основанъ, какъ и въ расположеніи Друде, на *индуктивной* связи между вибраторомъ (вибраторъ Блондло въ расположеніи Друде) и возбуждаемой электри-

<sup>1)</sup> P. Drude. Wied. Ann. 55, p. 633. 1895; 58, p. 1. 1896; 59, p. 17. 1906

ческой системой, не дали достаточно удовлетворительныхъ результатовъ. Вполнѣ удовлетворительное рѣшеніе поставленной задачи было достигнуто лишь тогда, когда былъ измѣненъ самый способъ возбужденія волнъ, для чего индуктивная связь между вибраторомъ и возбуждаемой системой была замѣнена прямой <sup>1)</sup>.

Слѣдующія соображенія руководили при разработкѣ новаго расположения.

Представимъ себѣ вибраторъ, состоящій изъ трехъ частей; средняя часть *A* (наиболѣе короткая по длинѣ) отведена къ землѣ (черт. 1), къ двумъ крайнимъ *a* и *b* подводятся заряды отъ индукторія. При условіи, что обѣ крайнія части разряжаются въ среднюю



Черт. 1.

одновременно, т. е. что время, протекающее между началомъ разряда первой части и второй въ среднюю, мало по сравненію со временемъ одного колебанія, въ вибраторѣ возникаютъ колебанія съ періодомъ, опредѣляемымъ его общей длиною.

Для того, чтобы съ такимъ вибраторомъ *прямо* связать другую систему *AB*, имѣющую опредѣленный періодъ, достаточно сдѣлать часть длины вибратора—его *среднюю часть*—частью длины системы *AB*. Возникновеніе колебаній въ вибраторѣ вызоветъ тогда колебанія и въ связанной съ нимъ *прямо черезъ среднюю часть* системы *AB*, которая можетъ имѣть любую форму при условіи, чтобы колебанія въ ней имѣли въ *A* узелъ электрической силы. Такой системой можетъ быть *замкнутая* система *AB*, состоящая изъ двухъ кусковъ параллельныхъ проволокъ, ограниченныхъ двумя мостами *A* и *B*.

Изъ теоріи колебаній связанныхъ системъ слѣдуетъ, что какъ въ вибраторѣ, такъ и въ системѣ *AB* возникаетъ въ такомъ случаѣ

<sup>1)</sup> Ср. напр. F. Braun. Physik. Zeitschr. 5, p. 193. 1904.

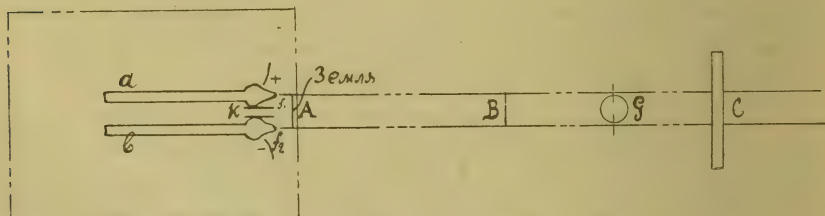


вообще два колебанія, и въ томъ случаѣ, если связь не тѣсная (общая часть сравнительно не велика), одно изъ нихъ имѣетъ періодъ и затуханіе свободнаго вибратора, другое—періодъ и затуханіе свободной системы *AB*, вообще лишь мало измѣненные наличностью связи <sup>1)</sup>. Изъ этихъ двухъ колебаній, изъ которыхъ каждое можетъ служить для измѣреній, имѣлось въ виду воспользоваться колебаніями близкими по періоду къ періоду свободной системы *AB*, которыя будемъ впредь называть собственными колебаніями системы *AB*. Такой выборъ обуславливается тѣмъ соображеніемъ, что колебаніе замкнутой системы *AB*, не имѣющей на своей длинѣ искровыхъ промежутковъ, обладаетъ гораздо меньшимъ затуханіемъ — является болѣе чистымъ, чѣмъ колебанія вибратора. Это обстоятельство, какъ увидимъ ниже, для успѣха изслѣдованія дисперсіи имѣетъ рѣшающее значеніе <sup>2)</sup>.

На этомъ принципѣ прямой связи между вибраторомъ и замкнутой системы *AB* и было основано возбужденіе колебаній въ проволокахъ.

### Расположенія I-е и II-е.

Расположеніе опытовъ было слѣдующее. Двѣ параллельныя мѣдныя проволоки въ 4 метра длины, діаметромъ отъ 0,6 до 0,8 мм., были натянуты на разстояніи 1,5 см. другъ отъ друга и проходили черезъ отверстія въ передней стѣнкѣ корыта, вдаваясь внутрь его.



Черт. 2.

на величину 4—6 мм. (черт. 2). Внутри корыта вдоль стѣнки былъ напаянъ проволочный мостъ *A* отъ 1 до 3 см. длиною, отведенный къ землѣ. Мостъ *A* съ двумя концами проволоки по

<sup>1)</sup> О свойствахъ колебаній связанныхъ системъ ср. М. Wien. Wied. Ann. 62, p. 151. 1897. О сведеніи задачи колебанія прямо связанныхъ системъ къ задачѣ о колебаніяхъ системъ, связанныхъ индуктивно, ср. Zenneck. Phys. Zeitschr. 4, p. 656. 1903. L. Mandelstam. Physik. Zeitschr. 5, p. 245. 1904.

<sup>2)</sup> Друге въ своихъ измѣреніяхъ пользовался главнымъ образомъ волною вибратора.

бокамъ его и составляетъ среднюю часть вибратора; двумя другими служатъ части  $a$  и  $b$ —два параллельныхъ куска мѣдной проволоки въ 3 мм. діаметромъ, къ которымъ подводятся заряды отъ индукціонной катушки. Въ  $f_1$  и  $f_2$  находятся два искровыхъ промежутка.

Достигнуть одновременности разряда крайнихъ частей въ среднюю регулировкой искръ невозможно, и поэтому для этой цѣли примѣненъ былъ слѣдующій приемъ. Обѣ крайнія части вибратора настолько сближаются между собой (5—7 мм), что составляютъ части, тѣсно связанныя между собою электростатически. Паденіе потенціала вслѣдствіе начавшагося разряда на одномъ изъ стержней (на части ближайшей къ искровому промежутку), влечетъ за собою возрастаніе потенціала на другомъ, и разрядъ начинается со второго стержня. Еще гораздо вѣрнѣе достигается такой эффектъ, если электростатическая связь устанавливается при помощи маленькаго конденсатора  $k$ , одна обкладка котораго соединена съ частью  $a$ , другая съ частью  $b$ . Такой конденсаторъ долженъ быть помѣщенъ однако возможно близко отъ искровыхъ промежутковъ, ибо только при этомъ условіи достигается одновременность разряда <sup>1)</sup>

Кромѣ того оказалось выгоднымъ особенно, если вибраторъ не снабженъ конденсаторомъ  $k$ , чтобы разрядъ происходилъ между концомъ проволоки и узкой частью поверхностей, имѣвшихъ форму груши, къ широкой части которыхъ были, какъ указано на чертежѣ, припаяны кружочки отъ 7 до 10 мм. діаметромъ, служившіе обкладками конденсатора. Всѣ части вибратора помѣщались въ корытѣ (длиной около 20 см.), наполнявшемся керосиномъ. Въ нѣкоторомъ разстояніи отъ моста  $A$  помѣщался мостъ  $B$ , который могъ быть передвигаемъ по проволокамъ и закрѣпленъ въ любомъ мѣстѣ. Систему  $AB$ , которая прямо связана съ вибраторомъ, будемъ называть системой *первичной или задающей*. За мостомъ  $B$  помѣщалась маленькая гейслерова трубка съ электродами, служившая индикаторомъ, и измѣреніе длины волны, *соответствующей собствен-*

<sup>1)</sup> Подобный же конденсаторъ описанъ Браунъ'омъ (Phys. Zeitschr. 5, p. 193. 1904). Мной этотъ приемъ указанъ въ Дневникѣ XI съѣзда русскихъ естественнаиспытателей и врачей (дек. 1901, стр. 459).

Единственное замѣтное вліяніе конденсатора  $k$  на колебанія вибратора заключается въ томъ, что періодъ вибратора становится нѣсколько больше. Строго говоря, въ такомъ вибраторѣ должно возникнуть еще одно колебаніе съ періодомъ нѣсколько меньшимъ опредѣляемаго емкостью конденсатора съ принадлежащей къ нему самоиндукціей. Но это второе колебаніе должно быть выражено лишь очень слабо. Ср. S. v. Geitler. Wied. Ann. 55, p. 513.

ному періоду задающей системы, производилось обычнымъ способомъ опредѣленіемъ узловыхъ положеній подвижного моста *C*.

Сила возбужденія задающей системы зависитъ отъ отношенія періодовъ ея и вибратора. Наблюденія въ этомъ отношеніи показываютъ слѣдующее. Пока періодъ задающей системы значительно меньше періода вибратора — возбужденіе очень слабо; оно быстро возрастаетъ, когда періодъ задающей системы становится приблизительно равнымъ періоду вибратора.

При дальнѣйшемъ измѣненіи періода возбужденіе системы падаетъ сравнительно мало, и при періодѣ близкомъ къ двойному періоду вибратора возбужденіе остается еще сильнымъ, при чемъ ясно начинается выступать первый гармоническій задающей системы, періодъ котораго равенъ половинѣ періода основного тона. При основномъ тонѣ задающей системы болѣе, чѣмъ вдвое, большемъ періода вибратора первый гармоническій является преобладающимъ. При прочихъ равныхъ условіяхъ возбужденіе тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше связь, т. е., чѣмъ длиннѣе общая часть между вибраторомъ и задающей системой, при чемъ однако, по мѣрѣ увеличенія связи, узлы становятся болѣе размытыми, и установки менѣе точными. При достаточной энергіи выгодно поэтому работать съ возможно короткими связывающими мостами.

Такимъ образомъ, при одномъ и томъ же вибраторѣ, является возможнымъ въ широкихъ предѣлахъ измѣнять періодъ задающей системы безъ замѣтнаго ослабленія колебаній.

Измѣненіе длины полуволны, соответствующей собственному періоду задающей системы, достигается однимъ передвиженіемъ моста *B*, при чемъ величина этого измѣненія равна величинѣ, на которую былъ сдвинутъ мостъ.

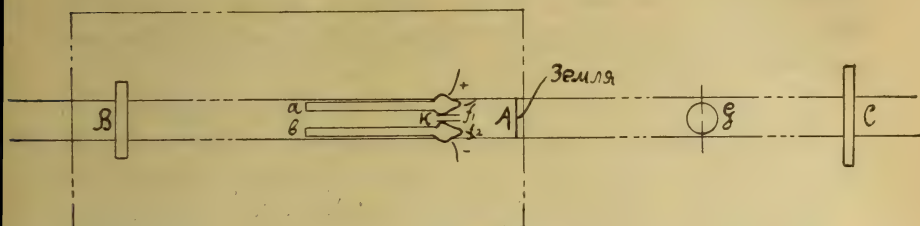
При такомъ расположеніи задающая система представляетъ изъ себя чрезвычайно симметричное строеніе двухъ параллельныхъ проволокъ, ограниченныхъ двумя мостами; она цѣликомъ, за исключеніемъ моста *A*, находящагося въ ваннѣ съ керосиномъ (который тоже можетъ быть вынесенъ въ воздухъ), лежитъ въ воздухѣ, и длина полуволны, соответствующая собственному періоду задающей системы, лишь на нѣсколько миллиметровъ больше разстоянія между мостами, — разница, обусловленная сокращеніемъ мостовъ и вліяніемъ связи.

Описанное расположеніе будемъ называть «расположеніе I».

Еще удобнѣе оказалось слѣдующее расположеніе (черт. 3). Двѣ параллельныя мѣдныя проволоки въ 5 метровъ длиной проходили



черезъ отверстія въ передней и задней стѣнкѣ корыта въ 25 см. длинѣ и были туго натянуты на разстояніи 1 см. другъ отъ друга. Коруто помѣщалось около одного конца проволокъ и наполнялось керосиномъ. Вдоль внутренней стѣнки корыта былъ напаянъ проволочный мостъ *A*, длиною въ 1 см. и отведенъ къ землѣ.



Черт. 3.

Другой мостъ *B* въ видѣ пластинки могъ быть передвигаемъ вдоль проволокъ внутри корыта и закрѣпленъ въ любомъ мѣстѣ. Систему, отрѣзаемую мостами *A* и *B*, будемъ называть *системой первичной или задающей*. Вибраторъ былъ прямо связанъ съ задающей системой у передняго моста *A*.

При такомъ расположеніи вибраторъ оказывается прямо связаннымъ какъ съ задающей системой, такъ и съ той частью проволокъ, вдоль которыхъ производятся измѣренія длины волны, эту часть проволокъ, ограниченную мостомъ *A* и подвижнымъ мостомъ *C*, будемъ называть *системой вторичной*.

Изслѣдованіе свойствъ такого расположенія показываетъ слѣдующее: пока общая часть между вибраторомъ и задающей системой съ одной стороны, и вибраторомъ и вторичной системой—съ другой, одинаково велика, если напр. этой общей частью является только длина моста *A*, то на проволокахъ при перемѣщеніи моста *C* не замѣчается ясныхъ максимум'овъ свѣченія трубки. Максимум'ы выступаютъ съ большой рѣзкостью, какъ только связь между вибраторомъ и задающей системой будетъ вдвое или четверо сильнѣе, чѣмъ со вторичной системой.

Длина измѣряемой при этомъ полуволны точно соответствуетъ собственному періоду задающей системы.

Для того, чтобы увеличить связь между вибраторомъ и задающей системой, оставляя связь его съ остальной частью проволокъ прежней, достаточно передвинуть его вдоль проволокъ внутри корыта на величину одного или полутора см. Прямая связь между

вибраторомъ и задающей системой устанавливается слѣдующимъ образомъ. На разстояніи одного или полутора см. отъ моста *A* прикрѣпляются на обѣ проволоки симметрично, подъ нѣкоторымъ угломъ къ нимъ два проволочныхъ кончика въ 4—6 мм. длиной (*подводные кончики*). Къ нимъ черезъ два искровыхъ промежутка и подводится вибраторъ, который ставится къ плоскости проволокъ подъ нѣкоторымъ угломъ ( $25^{\circ}$ — $30^{\circ}$ ), чтобы избѣжать всякой другой связи, кромѣ прямой <sup>1)</sup>. Конструкція вибратора остается такой же, какъ при расположеніи I.

*Описанное расположеніе будемъ называть «расположеніе II».*

При расположеніи II возбужденіе задающей системы во всѣхъ изслѣдованныхъ отношеніяхъ представляетъ картину тождественную съ той, которая наблюдается при расположеніи I.

Если пластинчатый задній мостъ *B* замѣнить проволочнымъ той же длины, какъ и передній *A*, и помѣстить на проволоки задающей системы вторую пару подводныхъ кончиковъ на такомъ же разстояніи отъ задняго моста, на которомъ первая пара находится отъ передняго, то измѣряемая длина волны въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія имѣетъ одну и ту же величину, связанъ ли вибраторъ съ заднимъ мостомъ, или съ переднимъ.

*Измѣненіе длины волны задающей системы достигается однимъ передвиженіемъ моста B.*

Это второе расположеніе, которое на практикѣ и въ конструктивномъ отношеніи оказалось удобнѣе перваго, функционируетъ нѣсколько сильнѣе перваго и имѣетъ вмѣстѣ съ тѣмъ его положительныя стороны. Поэтому большая часть изслѣдованія дисперсій была произведена со вторымъ расположеніемъ.

Здѣсь же слѣдуетъ замѣтить, что отъ расположенія II легко перейти къ расположенію I, ничего существенно не измѣняя въ конструкціи и расположеніи приборовъ и частей системы. Для этого достаточно задній мостъ *B* придвинуть настолько близко къ мосту *A*, чтобы періодъ системы *AB* былъ много меньше періода вибратора, и за мостомъ *A* наложить въ воздухѣ въ соотвѣтственномъ разстояніи мостъ *B*<sub>1</sub>; при такомъ расположеніи проволоки оказываются какъ-бы отрѣзанными у моста *A*, и задающей системой является, какъ и въ расположеніи I, система *AB*<sub>1</sub>, періодъ которой и измѣняется.

<sup>1)</sup> Еще лучше съ этой цѣлью было бы помѣстить вибраторъ нормально къ проволокамъ, но такое его положеніе является неудобнымъ въ конструктивномъ отношеніи.

Переходимъ теперь къ описанію нѣкоторыхъ деталей приборовъ и расположенія:

### Приборы.

1) Вибраторъ. Существенныя части вибратора были описаны выше.

Остается еще указать слѣдующее. Такъ какъ измѣреніе дисперсіи производилось въ предѣлахъ болѣе, чѣмъ двухъ октавъ, то для того, чтобы періодъ вибратора былъ не очень далекъ отъ періода получаемыхъ волнъ, приходилось измѣнять періодъ его въ довольно широкихъ предѣлахъ.

Это измѣненіе достигалось замѣной прямолинейныхъ крайнихъ частей вибратора, укрѣпленныхъ на одномъ стативѣ, другими болѣе длинными или болѣе короткими.

Регулировка искровыхъ промежутковъ производилась двумя микрометрическими винтами. Подводные кончики, разбѣдаемые искрами, сдѣланы изъ куска проволоки нѣсколько большаго діаметра (отъ 1 до 1,5 мм.), чѣмъ діаметръ проволоки (отъ 0,6 до 0,8 мм.). Въ общемъ изнашивание концовъ вибратора не оказывало замѣтнаго вреднаго дѣйствія на силу возбужденія волнъ, такъ что при усиленной работѣ одними и тѣми же концевиками можно было пользоваться въ теченіе мѣсяца и болѣе. Замѣна ихъ новыми не представляла никакихъ затрудненій и могла быть произведена въ серединѣ отдѣльнаго измѣренія безъ риска (какъ увидимъ ниже) хотя бы въ незначительной степени повліять на точность результатовъ.

2) Подвижной мостъ въ воздухѣ. представлялъ собою круглую пластинку въ 3 см. діаметромъ. По горизонтальному діаметру были сделаны два прорѣза шириной въ 1,5 мм., не доходившіе до центра моста миллиметра на два. Въ эти прорѣзы проходили проволоки, а которыхъ мостъ висѣлъ своей тяжестью, обезпечивая хорошій контактъ.

Такой мостъ болѣе полно отражаетъ падающую на него волну, чѣмъ мостъ проволочный. Потеря энергіи системой черезъ *пластинчатый мостъ* поэтому менѣе значительна, чѣмъ въ случаѣ моста *проволочнаго*. Перемѣщался мостъ при помощи стержня, закрепленнаго къ ползушкѣ, скользящей по масштабу. Масштабъ былъ раздѣленъ на миллиметры и помѣщался подъ всей длиной проволоки; высота проволоки надъ столомъ въ разныхъ случаяхъ



измѣнялась отъ 10 см. до 20 см., не вліяя замѣтнымъ образомъ на длину волны.

3) Задній мостъ въ керосинѣ (разположеніе II мостъ *B*) представлялъ собою круглую или четырехугольную пластинку, разрѣзанную пополамъ. Онъ могъ съ треніемъ перемѣщаться вдоль проволоки, которая проходила въ разрѣзѣ, и въ любомъ мѣстѣ при помощи особаго винта закрѣпляться наглухо.

4) Выборъ индукторія имѣетъ очень важное значеніе. Только небольшіе индукторіи, дающіе искру отъ 3 до 5 см., оказались пригодными. Индукторій приводился въ дѣйствіе прерывателемъ Велнелта.

5) Въ качествѣ индикаторовъ были испробованы искровой промежутокъ, широкая часть Цендеровской трубки, и гейслеровы трубки со впаянными электродами, посредствомъ которыхъ онѣ и подвѣшивались на проволоки. Оказалось, что по отношенію къ индикаторамъ существуютъ слѣдующія особенности.

Если индикаторамъ служить искровой промежутокъ или широкая часть Цендеровской трубки, то на нихъ по преимуществу реагируетъ волна вибратора, если же употребляется, какъ индикаторъ, гейслерова трубка съ электродами (или термоэлементъ), то на нихъ почти исключительно реагируетъ волна задающей системы.

Самый характеръ свѣченія трубки подъ дѣйствіемъ той или другой волны совершенно различенъ. Подъ дѣйствіемъ волны задающей системы она свѣтится плотнымъ свѣтомъ, концентрирующимся у электродовъ; волна вибратора заставляетъ трубку свѣтиться разсѣяннымъ свѣтомъ, при чемъ стѣнки ея слабо флуоресцируютъ <sup>1)</sup>).

Такимъ образомъ для наблюденія волнъ соотвѣствующихъ собственному періоду задающей системы только *гейслеровы трубки съ электродами оказались подходящими индикаторами.*

Такія трубки представляли изъ себя тонкостѣнный шарикъ діаметромъ отъ одного до полутора см. Электродами служили двѣ платиновыя проволоки, впаянныя въ трубку другъ противъ друга, такъ что между концами ихъ оставался промежутокъ отъ 0,5 до 1,5 мм. Выкачиваніе трубки доводилось отъ 0,4 до 0,8 мм.

---

<sup>1)</sup> Такая разница въ дѣйствіи той и другой волны на индикаторы объясняется, вѣроятно, тѣмъ, что искровой промежутокъ и широкая часть Цендеровской трубки являются индикаторами на *максимальный эффектъ*, тогда какъ трубка съ электродами и термоэлементъ служатъ индикаторами на *эффектъ суммарный*.

Далеко не всѣ трубки, которыя, казалось, были построены совершенно тождественно, могли служить хорошими индикаторами. Только тѣ, которыя, при достаточной чувствительности, показывали рѣзкое измѣненіе свѣченія при перемѣщеніи моста въ узловыхъ положеніяхъ, признавались годными. Отъ свойствъ трубки точность измѣненія зависитъ въ высокой степени.

6) Проволоки, идущія отъ индукторія, присоединялись къ двумъ стержнямъ, подводившимъ какъ въ приборѣ Друде, (черезъ два искровыхъ промежутка въ керосинѣ) заряды отъ индукторія къ соответственнымъ частямъ вибратора, *черезъ два искровыхъ промежутка въ воздухѣ* длиной около одного см. каждый.

*Выполненіе этого условія оказалось совершенно необходимымъ.* Устраняя искры, можно было наблюдать, что свѣченіе трубки дѣлалось очень слабымъ; оно становилось чрезвычайно яркимъ, какъ только вводились искры въ воздухъ. При наблюденіи волны вибратора искровые промежутки въ воздухѣ имѣютъ скорѣе обратное вліяніе.

### Волны въ воздухѣ.

Если соблюдены всѣ вышеописанныя условія, то получаются очень чистыя и сильныя волны. При длинѣ моста между задающей и вторичной системой въ 1 см. трубка свѣтится настолько ярко, что совершенно удобно наблюдается при полномъ дневномъ свѣтѣ. При передвиженіи подвижного моста отъ начала системы (отъ задающей системы) къ ея концу наблюдается рѣзкое появленіе свѣченія трубки при приближеніи къ узлу, которое при дальнѣйшемъ передвиженіи моста болѣе отлого, но все-таки рѣзко падаетъ; затѣмъ трубка остается почти темной, пока мостъ не будетъ передвинутъ до слѣдующаго узла, гдѣ наблюдается та-же картина. Дѣйствіе волны вибратора, какъ волны самостоятельной, въ большинствѣ случаевъ не ве вліяющей на трубку, можетъ иногда выражаться въ легкомъ смѣщеніи второго или третьяго узла. Оставляя подвижной мостъ въ какомъ либо узловомъ положеніи, и перемѣшая вдоль проволоки трубку, наблюдаемъ угасаніе трубки въ узловыхъ положеніяхъ; число узловъ доступныхъ наблюденію вообще равняется числу полу-волнъ, укладывающихся на всей длинѣ проволоки, и въ зависи-

мости отъ длины волны измѣнялось отъ 10 до 20 и болѣе, при чемъ и послѣдніе узлы наблюдать можно было довольно рѣзко <sup>1)</sup>.

### Измѣреніе длины волны въ воздухѣ.

Измѣреніе длины волны производилось обычнымъ способомъ — опредѣленіемъ положенія узловъ. Положеніе каждаго узла опредѣлялось обыкновенно изъ десяти послѣдовательныхъ отсчетовъ, изъ которыхъ бралось среднее.

Установки производились въ затемненномъ помѣщеніи.

Длина волны и положеніе узловъ вычислялось затѣмъ по способу наименьшихъ квадратовъ. Обыкновенно наблюдались лишь первые два узла и два сосѣднихъ изъ болѣе отдаленныхъ (напр. 9-ый и 10-ый). Точность, которая въ такомъ случаѣ достигалась, была болѣе, чѣмъ достаточна.

Приводимъ нѣсколько протоколовъ наблюденій.

№ 1. Расположеніе II, разстояніе между проволоками  $d = 1$  см.

Длина моста между задающей и вторичной системой  $l = 1$  см.

Отсчетъ по масштабу въ миллиметрахъ.

Набл.	253,8	536,0	819,9	1102,8	1385,6	1668,3	1951,4	2234,3	2517,4.
Выч.	253,7	536,7	819,6	1102,6	1385,5	1668,5	1951,5	2234,4	2517,4.
Ош.	+0,1	-0,7	+0,3	+0,2	+0,1	-0,2	-0,1	-0,1	-0,0.

$$\text{Длина полуволны въ воздухѣ } \frac{\Delta}{2} = 282,96 \text{ мм.}$$

№ 2. Расположеніе II,  $d = 1$  см.,  $l = 1$  см.

Набл.	123,2	309,1	—	—	—	—	—	1421,4	1607,9.
Выч.	123,4	308,9	—	—	—	—	—	1421,9	1607,4.
Ош.	-0,2	+0,2	—	—	—	—	—	-0,5	+0,5.

$$\frac{\Delta}{2} = 185,51 \text{ мм.}$$

<sup>1)</sup> Для полученія рѣзкихъ узловъ искры въ вибраторъ должны быть не большія. Уничтоженіе одной изъ нихъ дѣлаетъ возбужденіе болѣе слабымъ. Крайніе стержни вибратора могутъ быть замѣнены обкладками конденсатора соответственныхъ размѣровъ; въ этомъ случаѣ получается сильное дѣйствіе и при одномъ искровомъ промежуткѣ (при той же длинѣ средней части связя такого вибратора съ задающей системой болѣе тѣсная), но самыя волны оказываются гораздо болѣе размытыми, и установки поэтому менѣе точными. Въ этомъ видѣ расположеніе имѣетъ почти полное тождество съ схемами расположенія, разработанными для цѣлей беспроволочной телеграфіи (direkte Schaltung), ср. Braun, 1. с.



№ 3. Расположеніе II. Разстояніе проволокъ въ воздухѣ  $= 1$  см.  
 въ ваннѣ съ керосиномъ (задающая система) проволоки сближены  
 до разстоянія 5 мм. Длина моста  $l = 5$  мм.

Набл.	83,2	200,1	—	—	—	—	—	—	1139,3	1256,5.
Выч.	83,0	200,4	—	—	—	—	—	—	1139,2	1256,6.
Ош.	+0,2	-0,3	—	—	—	—	—	—	+0,1	-0,1.

$$\frac{\Lambda}{2} = 117,35 \text{ мм.}$$

№ 4. Расположеніе I.  $d = 1,5$  см.,  $l = 1,5$  см.

Набл.	318,9	721,6	—	—	—	2333,9	2737,6.
Выч.	318,7	721,8	—	—	—	2334,2	2737,1.
Ош.	+0,2	-0,2	—	—	—	-0,3	+0,5.

$$\frac{\Lambda}{2} = 403,10 \text{ мм.}$$

Какъ показываютъ приведенные протоколы, наблюденное положеніе отдѣльнаго узла отличается отъ вычисленнаго обыкновенно меньше чѣмъ на 1 мм. Длина же полуволны оказывается опредѣленной съ точностью по крайней мѣрѣ до 0,1 мм., что при длинѣ полуволны въ 200 мм. составляетъ меньше 0,05%.

Увеличеніемъ числа измѣряемыхъ узловъ, уменьшеніемъ связи между системами и т. д. точность при желаніи можетъ быть еще повышена.

#### Испытаніе постоянства длины волны.

При расположеніи II задающая система находится въ керосинѣ. Всякое измѣненіе діэлектрической постоянной керосина влечетъ собою измѣненіе періода задающей системы. Причинами такого измѣненія могутъ быть слѣдующія.

1) Подъ дѣйствіемъ искръ керосинъ измѣняется химически, при этомъ изъ него выпадаетъ уголь.

2) Отъ измѣненія температура керосина.

Для выясненія, насколько велико можетъ быть вліяніе указанныхъ причинъ, былъ произведенъ слѣдующій рядъ опытовъ.

а) Налить чистый керосинъ и смѣрена длина полуволны въ воздухѣ —  $\frac{\Lambda}{2} = 235,18$ ; послѣ того какъ аппаратъ былъ въ дѣйствіи въ теченіе нѣсколькихъ часовъ ежедневно, черезъ три дня была смѣрена длина полуволны; —  $\frac{\Lambda}{2} = 235,44$ . Аппаратъ опять былъ въ

дѣйствіи въ теченіе нѣсколькихъ часовъ; — черезъ три дня  $\frac{\Delta}{2} = 235,45$ . Грязный керосинъ, все время оставшійся въ открытой ваннѣ, былъ слить, задающая система и вибраторъ очищены отъ осѣвшего на нихъ угля, былъ налитъ чистый керосинъ и смѣрена длина полуволны; —  $\frac{\Delta}{2} = 235,20$ .

Температура керосина была во всѣхъ случаяхъ приблизительно одинакова.

Измѣненіе діэлектрической постоянной керосина отъ его химическаго измѣненія оказывается такимъ образомъ незначительнымъ <sup>1)</sup>.

в) При повышеніи температуры керосина на  $5^{\circ}$ — $6^{\circ}$  можно констатировать замѣтное измѣненіе длины волны. Но за время наблюденія температура керосина при большой его массѣ (до 1 литра) повышается настолько незначительно, что вліяніе такого повышенія на длину волны остается совершенно незамѣтнымъ.

Измѣренія длины волны въ началѣ и концѣ опытовъ во всѣхъ случаяхъ дали величины тождественныя въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія. При расположеніи I ни химическое состояніе керосина ни его температура вліянія на періодъ задающей системы имѣть, конечно, не могутъ.

Затѣмъ было изслѣдовано, насколько вліяетъ на длину волны задающей системы періодъ вибратора съ ней связаннаго.

Для этого, при неизмѣнномъ разстояніи между мостами задающей системы, возбужденіе ея производилось вибраторами различныхъ періодовъ, что достигалось тѣмъ, что измѣнялась длина прямолинейныхъ крайнихъ частей вибратора. Нижеприведенная таблица даетъ понятіе о величинѣ изслѣдуемаго вліянія. Въ столбцѣ первомъ даны въ миллиметрахъ длины  $l$  крайнихъ частей вибратора, въ столбцѣ второмъ соотвѣтствующія имъ длины полуволны  $\frac{\Delta}{2}$  задающей системы.

$l$	$\frac{\Delta}{2}$
80	305,50.
60	305,81.
37	306,21.
70	287,13.
60	287,24.

<sup>1)</sup> Причиной такого измѣненія является скорѣе не то обстоятельство, что керосинъ вслѣдствіе выпаданія угля измѣняется химически, сколько гигро-

Такимъ образомъ измѣненіе періода вибратора въ очень широкихъ предѣлахъ (до октавы) лишь мало вліяетъ на періодъ задающей системы, при чемъ оказывается, что отъ уменьшенія періода вибратора періодъ задающей системы увеличивается (связь по мѣрѣ уменьшенія періода вибратора возрастаетъ, ибо средняя часть вибратора во всѣхъ случаяхъ имѣетъ ту-же величину). Если крайнія части вибратора составляютъ обкладки конденсатора, вліяніе измѣненія емкости послѣдняго сказывается на періодъ задающей системы гораздо болѣе замѣтно. Измѣненіе длины волны задающей системы, при измѣненіи емкости вибратора въ двое или въ трое, можетъ доходить до 2-хъ 3-хъ мм. Объясняется это тѣмъ, что такой вибраторъ при той же длинѣ средней части оказывается съ задающей системой связаннымъ гораздо болѣе тѣсно, чѣмъ вибраторъ крайнія части котораго представляютъ собою металлическіе прямолинейные стержни. Изъ цѣлаго ряда измѣреній, болѣе подробное описаніе которыхъ я опускаю, слѣдуетъ, что длина волны въ теченіе неопредѣленнаго времени, несмотря на то, что вибраторъ неоднократно вынимался, подвергался чисткѣ и износившіяся части его бывали замѣняемы новыми, оставалась неизмѣнной въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія. Указанныя свойства описанныхъ расположеній, — съ одной стороны полной независимости длины волны отъ случайностей опыта, съ другой возможность легко и быстро измѣнять ее по желанію (съ точностью до 0,5 мм. любая длина волны можетъ быть получена въ 4—5 минутъ) являются какъ для точности, такъ и для удобства изслѣдованія дисперсіи чрезвычайно драгоценными.

### Измѣренія показателя преломленія.

Для выясненія особенностей измѣренія приведемъ измѣренія въ дистиллированной водѣ, какъ жидкости обладающей большою діэлектрической постоянной. Измѣренія производились въ ваннѣ, склеенной сургучемъ изъ пластинокъ обыкновеннаго стекла толщиной отъ 1-го до 2-хъ мм.

Размѣры двухъ употреблявшихся ваннъ были соотвѣтственно 46 см. длины, 12 см. ширины, 13 см. высоты (проводами надъ

скопичность керосина, который, находясь долгое время въ открытой ваннѣ, поглощаетъ влагу изъ воздуха. Чистый керосинъ, стоявшій долгое время въ открытомъ сосудѣ, имѣетъ, обыкновенно, вѣскольکو большую діэл. постоянную, чѣмъ керосинъ, сохранявшійся въ закрытой бутылѣ. Ближе причина такого измѣненія діэлектр. пост. керосина не была изслѣдована.



дномъ ванны находились на высотѣ 5 см.), и 50 см. длины, 10 см. ширины и 17 см. высоты, высота проволоки надъ дномъ ванны 6 см. Проводки проходили черезъ отверстія въ передней и задней стѣнкѣ, и вдоль всей длины ихъ ванна могла свободно перемѣщаться.

Во время измѣреній длины волны въ воздухѣ ванна находилась въ противоположномъ отъ вибратора концѣ, затѣмъ устанавливалась въ такомъ положеніи, чтобы граница жидкости совпадала съ первымъ истиннымъ узломъ, и отверстія, черезъ которыя проходили проволоки, легкимъ нагрѣваніемъ передней и задней стѣнки наглухо закрывались замазкой (напр. менделѣвской замазкой); надъ ванной помѣщался масштабъ, раздѣленный на миллиметры; по масштабу перемѣщалась ползушка, соединенная со стержнемъ, который опускался внутрь ванны и водилъ мостъ въ жидкости. При установкѣ въ истинномъ узлѣ надо знать сокращеніе моста, употребляемаго для измѣренія длины волны въ воздухѣ. Сокращеніе пластинчатого моста при разстояніи проволоки въ 1 см. было на 1,5 мм. меньше, чѣмъ сокращеніе моста проволочнаго, для котораго Друде даетъ величину въ 4 мм.; сокращеніе пластинчатого моста было поэтому принято равнымъ 2,5 мм. Въ истинномъ узлѣ помѣщалась всегда граница жидкости, ибо стеклянная стѣнка въ 1 мм. толщиной на положеніе узловъ, лежащихъ за ней, замѣтнаго вліянія не оказывала. Измѣреніе длины волны въ жидкости производилось совершенно аналогично, какъ и въ воздухѣ, при чемъ каждое положеніе узла опредѣлялось изъ 10—15 послѣдовательныхъ отсчетовъ. Волны въ неабсорбирующихъ жидкостяхъ были очень сильны, и легко можно было рѣзко наблюдать 10 узловъ и болѣе, при чемъ брались для измѣренія лишь тѣ узлы, положеніе которыхъ могло быть опредѣлено рѣзко, ибо наблюденіе дальнѣйшихъ болѣе слабыхъ не только не увеличивало точности измѣреній, но скорѣе ее уменьшало. Обыкновенно опредѣлялись первые два узла и два сосѣднихъ изъ болѣе отдаленныхъ.

### Источники ошибокъ.

Было изслѣдовано вліяніе слѣдующихъ возможныхъ источниковъ ошибокъ при измѣреніи показателя преломленія.

1) Вліяніе границъ жидкости. Внутри ванны съ водой вдоль ея боковыхъ стѣнокъ вставлялись двѣ металлическія пластинки разнѣровъ стѣнокъ, а дно ванны могла быть тоже положена металлическая пластинка. Измѣреніе показателя преломленія безъ металли-

ческих стѣнокъ и со стѣнками во всѣхъ случаяхъ дали для показателя преломленія тождественныя величины въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія.

Употреблявшіяся ванны были, слѣдовательно, достаточныхъ діаметровъ, чтобы не вносить замѣтной ошибки въ опредѣленіе показателя преломленія.

2) Ошибка отъ невърнаго положенія границы жидкости. Граница жидкости была смѣщена относительно истиннаго узла на 1 см. ближе къ задающей системѣ (положеніе—), и на 1 см. въ сторону противоположную (положеніе+). Измѣренія показали, что въ этомъ случаѣ разстояніе между узлами въ водѣ *не равны* между собою, при чемъ въ случаѣ положенія (—), нечетныя полуволны, считая отъ границы жидкости, нѣсколько длиннѣе четныхъ, при положеніи (+) отношеніе длинъ нечетныхъ и четныхъ полуволнъ обратное. Опредѣленіе показателя преломленія изъ нечетныхъ или четныхъ узловъ дало для положенія (+) величину меньшую, для положенія (—) величину большую противъ истинной, при чемъ для смѣщенія въ 1 см. это уклоненіе для длины полуволны въ воздухѣ около 300 мм. равнялось приблизительно 0,5% показателя преломленія *n*.

Въ виду того, что положеніе перваго узла всегда могло быть опредѣлено съ точностью до 0,5 мм., принимая еще во вниманіе что существуетъ нѣкоторая небольшая систематическая ошибка отъ недостаточно точно опредѣленнаго сокращенія моста, можно считать, что ошибка въ показателѣ преломленія отъ указанной причины не была болѣе 0,05% *n*.

3) Вліяніе собственнаго періода моста въ жидкости. Въ началѣ мостомъ въ водѣ служилъ тотъ-же круглый мостъ въ 3 см. діаметромъ, который употреблялся для измѣренія длины волны въ воздухѣ. При измѣреніяхъ въ области около  $\frac{\Delta}{2} = 300$  мм., оказалось, что *n* мѣнялось отъ 8,928 до 9,018—разница, превосходящая лопѣ, чѣмъ въ 5 разъ, возможную отъ ошибокъ наблюденія. Эта разница, какъ оказалось, была обусловлена *резонансомъ моста* который и былъ замѣненъ другимъ, описаніе котораго будетъ дано ниже.

Послѣ замѣны скачекъ показателя преломленія больше не наблюдался.

4) Вліяніе задней части проволокъ въ ваннѣ, отрѣзаемой подвижнымъ мостомъ и задней границей жидкости. Для изслѣдованія вліянія задней части проволокъ было поступлено слѣдующимъ образомъ

Показатель преломленія наблюдался изъ первыхъ девяти узловъ; около одиннадцатаго узла наложенъ былъ на проволоки мостъ, который и перемѣщался постепенно черезъ равныя промежутки между одиннадцатымъ и четырнадцатымъ узломъ, при чемъ для каждаго его положенія измѣрялась длина волны въ водѣ. Между двумя послѣдовательными узлами такихъ положеній было 8. Измѣренія показали, что вліяніе задней части проволокъ при *искусственномъ* ограниченіи мостомъ довольно значительно (варіація длины волны доходило до 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); оно имѣетъ максимальную величину при положеніяхъ наложеннаго моста близкихъ къ узловымъ (поправленнымъ на двойное сокращеніе моста), и ходъ его въ зависимости отъ положенія моста между двумя послѣдовательными узлами остается аналогичнымъ, при чемъ по мѣрѣ отодвиганія наложеннаго моста къ болѣе отдаленнымъ узламъ оно становится лишь отъ узла къ узлу слабѣе. Устранить такое вліяніе, измѣняя различнымъ образомъ конструкцію моста въ жидкости, оказалось довольно затруднительно, пока наконецъ мостъ не былъ построенъ слѣдующимъ образомъ.

Въ узкой стѣнкѣ металлической коробки, имѣвшей въ длину 30—40 мм. въ ширину 13—20 мм. и высоту 12—15 мм., были сдѣланы два параллельныхъ прорѣза, находившихся другъ отъ друга на разстояніи равномъ разстоянію между проволоками и не доходившіе до дна коробки милл. на пять; противоположная стѣнка отсутствовала. Дномъ вверхъ коробка прорѣзами надѣвалась на проволоки, передняя стѣнка ея съ прорѣзами и служила мостомъ, за которымъ проволоки шли внутри коробки параллельно ея дну. Къ серединѣ дна вдоль длины коробки былъ укрѣпленъ кусокъ коксоваго угля, имѣвшій размѣры приблизительно боковой стѣнки коробки и толщину 6—7 мм.; уголь такимъ образомъ помѣщался между проволоками параллельно имъ и не касался ихъ.

Такой уголь оказывается *полупроводникомъ* для электрическихъ колебаній и введенный въ поле сильно ихъ поглощаетъ. При мостѣ, такимъ образомъ построенномъ; образованіе стоячихъ колебаній *за мостомъ* не могло поэтому болѣе имѣть мѣста, и вліяніе задней части проволокъ при искусственномъ ограниченіи наложеннымъ мостомъ, какъ показали измѣренія, болѣе не наблюдались. Здѣсь же слѣдуетъ впрочемъ замѣтить, что вліяніе задней части проволокъ удалось констатировать лишь въ томъ случаѣ, когда былъ наложенъ металлическій мостъ; когда границей служила граница жидкости, то вліяніе это было настолько слабо, что вели-



чина показателя преломления во всех случаях была получена та-же, употреблялся-ли мостъ съ углемъ или безъ угля. Обыкновенно поэтому для всехъ измѣреній употреблялся мостъ коробкой безъ угля, при чемъ только соблюдалась предосторожность, чтобы послѣдній измѣряемый узелъ лежалъ отъ задней границы жидкости на разстояніи по крайней мѣрѣ трехъ или четырехъ полуволнъ. Мостъ съ углемъ употреблялся по временамъ лишь для контроля.

5) О вліяніи связи и условий опыта. Отношеніе длинъ волнъ въ воздухѣ и жидкости только въ томъ случаѣ имѣетъ значеніе показателя преломления, если той и другой волнѣ соответствуетъ одинъ и тотъ же періодъ. При измѣреніи показателя преломления по методу волнъ въ проволокахъ этого можетъ и не быть по слѣдующимъ причинамъ. Вторичная система связана съ задающей системой. Періодъ той и другой въ положеніи резонанса зависитъ какъ отъ параметровъ характеризующихъ задающую систему, когда она свободна или связана съ однимъ вибраторомъ, такъ и отъ параметровъ характеризующихъ вторичную систему въ ея положеніи максимальнаго резонанса. Вторичная-же система въ случаѣ воздуха и жидкости характеризуется различными параметрами (имѣетъ напр. различныя затуханія, величина связи то-же различна).

Обстоятельное изслѣдованіе всехъ условий колебанія вторичной системы, особенно въ ея положеніи резонанса, привело бы къ обширному экспериментальному изслѣдованію столь интересныхъ законовъ колебаній связанныхъ системъ. Въ такой широкой постановкѣ это изслѣдованіе не можетъ войти въ настоящую работу. Для нашей прямой цѣли ограничиваемся поэтому слѣдующимъ: а) былъ измѣренъ показатель преломления при различной величинѣ связей, для чего длина моста между задающей и вторичной системой измѣнялась отъ 5 мм. до 30 мм. б) При измѣреніи показателя преломления условия опыта варіировались слѣдующимъ образомъ. 1) Былъ измѣренъ показ. преломл. при задающей системѣ, *затуханіе которой было увеличено*;—для этого при расположеніи I между проволоками задающей системы въ пучности электрической силы былъ помѣщенъ уголь длиной 5 см., высотой 2,5 см. и шириной 0,7 см.

2) Былъ измѣренъ показатель преломления при задающей системѣ, емкость которой была сдѣлана большой (*тяжелая задающая система*);—для этого при расположеніи I проволоки задающей системы были пропущены черезъ отверстія въ стѣнкѣ ванночки шириной въ 1 см. Ванночка была закрѣплена въ пучности и на-

полнялась водой. При этомъ оказалось, что эффектъ такого слоя воды въ 1 см. толщиной, *помѣщеннаго въ пучности*, былъ почти таковъ, какъ будто вся задающая система помѣщалась въ водѣ. Для того, чтобы длина полуволны въ воздухѣ равнялась 320 мм., разстояніе между переднимъ и заднимъ мостомъ (длина передняго моста = 15 мм., задняго 25 мм.) должно было быть всего 45 мм. Сдвиженіе передняго моста на 1 см. влекло за собою измѣненіе длины полуволны на 6—7 см.

3) Измѣренія показ. пред. произведены при расположеніяхъ I и II и при различныхъ разстояніяхъ между проволоками.

Всѣ полученные результаты собраны вмѣстѣ въ помѣщаемой ниже таблицѣ (стр. 452). Они показываютъ, что вліяніе связи, при величинѣ употреблявшихся связей, и условій опыта на величину показателя преломленія остается въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія.

### Протоколы и результаты измѣреній.

Приводимъ теперь нѣсколько протоколовъ опредѣленія показателя преломленія воды  $n$  въ части кривой, гдѣ вода дисперсіей не обладаетъ.

Измѣренія, сдѣланныя при разныхъ температурахъ воды  $t$ , приводятся къ  $17,0^\circ$  при помощи коэффициента опредѣленнаго Гервагономъ <sup>1)</sup> для діэлектрической постоянной воды  $\epsilon$ .

$$n_t^2 = \epsilon_{17} + 0,362 (t - 17,0^\circ);$$

для  $n$  эта формула можетъ быть написана такъ:

$$n_t = n_{17,0} + 0,0201 (t - 17,0^\circ).$$

№ 1. Расположеніе II, разстояніе между проволоками  $d = 10$  мм. длина моста между задающей и вторичной системой  $l = 10$  мм. температура воды  $t = 23,5^\circ$ .

Волны въ водѣ.

$$\bigwedge_2 = 313,94 \text{ мм.}$$

Набл.	25,66	61,56	96,96	132,34	167,82	203,77
Выч.	25,70	61,30	96,90	132,50	168,10	203,70
Ош.	—0,04	+0,26	+0,06	—0,16	—0,28	+0,07

<sup>1)</sup> F. Heerwagen. Wied. Ann. 49, p. 278. 1893.

Набл.	238,97	275,10	310,56	346,22	381,73
Выч.	239,30	274,90	310,50	346,10	381,70
Ош.	—0,33	+0,20	+0,04	+0,12	+0,03

Длина полуволны въ водѣ  $\frac{\lambda}{2} = 35,60$  мм.

$$n_{23,5} = 8,818 \quad n_{17,0} = 8,950.$$

№ 2. Расположеніе II;  $d = 5$  мм.;  $l = 5$  мм.;  $t = 18,3$  ;

$$\frac{\Delta}{2} = 342,81 \text{ мм.}$$

Волны въ водѣ.

Набл.	76,65	115,05	153,37	—	—	—	306,87	345,22	383,72
Выч.	76,67	115,04	153,41	—	—	—	306,89	345,26	383,63
Ош.	—0,02	+0,01	—0,04	—	—	—	—0,02	—0,04	+0,09

$$\frac{\lambda}{2} = 38,37 \text{ мм.}$$

$$n_{18,3} = 8,934 \quad n_{17,0} = 8,960.$$

№ 3. Расположеніе I  $d = 15$  мм.;  $l = 15$  мм.;  $t = 21,6$

$$\frac{\Delta}{2} = 315,47.$$

Волны въ водѣ.

Набл.	125,07	160,63	—	—	—	—	—	409,60	445,51
Выч.	125,05	160,64	—	—	—	—	—	409,77	445,36
Ош.	+0,02	—0,01	—	—	—	—	—	—0,17	+0,15

$$\frac{\lambda}{2} = 35,59 \text{ мм.}$$

$$n_{21,6} = 8,864 \quad n_{17,0} = 8,957$$

№ 4. Расположеніе I, между проволоками задающей системы вставленъ уголь (увеличенное затуханіе).  $d = 15$  мм.  $l = 15$  мм.  $t = 15,3$ .

$$\frac{\Delta}{2} = 310,95$$

Волны въ водѣ.

Набл.	126,83	161,47	—	—	—	—	—	403,36	437,88
Выч.	126,87	161,43	—	—	—	—	—	403,35	437,91
Ош.	—0,04	+0,04	—	—	—	—	—	+0,01	—0,03

$$\frac{\lambda}{2} = 34,56 \text{ мм.}$$

$$n_{15,3} = 8,997 \quad n_{17,0} = 8,962.$$



Точность измѣреній лучше всего можно будетъ оцѣнить на основаніи помѣщенной ниже таблицы. Въ первомъ столбцѣ даны длины полуволнъ  $\frac{\lambda}{2}$  въ воздухѣ въ мм., во второмъ длины полуволнъ  $\frac{\lambda}{2}$  въ водѣ при температурѣ воды  $t$ ; въ третьемъ температура воды  $t$ . въ четвертомъ показатель преломленія при температурѣ  $t$  ( $n_t$ ), въ пятомъ показатель Преломленія приведенный къ 17,0 ( $n_{17,0}$ ) въ шестомъ данныя относительно расположенія системы, при чемъ разстояніе между проволоками обозначено черезъ  $d$ , длина моста между задающей и вторичной системой черезъ  $l$ .

$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\lambda}{2}$	$t$	$n_t$	$n_{17,0}$	
338,08	38,12	20,9	8,881	8,960	$\left. \begin{array}{l} d = 15 \text{ мм. } l = 30 \text{ мм.} \\ d = 15 \text{ мм. } l = 15 \text{ мм.} \\ d = 15 \text{ мм. } l = 15 \text{ мм.} \\ d = 15 \text{ мм. } l = 25 \text{ мм.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Расположеніе} \\ \text{I.} \end{array}$
327,30	36,84	20,6	8,884	8,957	
315,47	35,59	21,6	8,864	8,957	
304,85	34,27	20,2	8,895	8,960	
326,94	37,09	23,4	8,841	8,944	$\left. \begin{array}{l} d = 10 \text{ мм.} \\ l = 10 \text{ мм.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Расположеніе} \\ \text{II.} \end{array}$
313,94	35,60	23,5	8,818	8,950	
313,65	35,06	17,8	8,946	8,962	
292,03	32,96	21,5	8,860	8,950	
342,81	38,37	18,3	8,934	8,960	$\left. \begin{array}{l} d = 5 \text{ мм. } l = 5 \text{ мм.} \\ d = 5 \text{ мм. } l = 8 \text{ мм.} \\ d = 5 \text{ мм. } l = 8 \text{ мм.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Расположеніе} \\ \text{II.} \end{array}$
297,14	33,15	18,8	8,909	8,946	
277,35	31,15	19,2	8,903	8,948	
310,95	34,56	15,3	8,997	8,962	$\left. \begin{array}{l} d = 15 \text{ мм. } l = 15 \text{ мм.} \\ \text{Задающая система} \\ \text{съ увеличен. затуханіемъ.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Расположеніе} \\ \text{I.} \end{array}$
286,62	31,91	16,0	8,982	8,962	
276,12	31,16	21,2	8,861	8,946	
322,69	36,17	18,4	8,921	8,950	$\left. \begin{array}{l} 1) d = 15 \text{ мм. } l = 15 \text{ мм.} \\ \text{Тяжелая задающая} \\ \text{система.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Расположеніе} \\ \text{I.} \end{array}$
317,12	35,62	18,9	8,903	8,941	
310,60	34,72	18,3	8,945	8,974	

Исключая изъ приведенной таблицы наблюденія съ тяжелой системой, какъ завѣдомо менѣе точныя, и рассматриваю всѣ остальные, какъ имѣющія одинаковый вѣсъ, получаемъ, что средняя величина для  $n_{17,0} = 8,955$ , возводя въ квадратъ получаемъ для  $n^2$  17,0 величину 80.19. Средняя ошибка *отдѣльнаго* наблюденія для  $n = \pm 0,007$

1) Наблюденія относящіяся къ *тяжелой* задающей системѣ обладаютъ меньшей точностью вслѣдствіе того, что такая система при той же длинѣ моста гораздо тѣснѣе связана со вторичной системой.

или  $\pm 0,075\%$ , вѣроятная ошибка  $= \pm 0,004$  или  $\pm 0,05\%$ . Средняя ошибка отдѣльнаго наблюденія для  $n^2 = \pm 0,12$  или  $\pm 0,15\%$ , вѣроятная ошибка  $= \pm 0,08$  или  $\pm 0,10\%$ .

Средняя ошибка *результата* для  $n_{17,0} = \pm 0,0019$  или  $\pm 0,02\%$ , вѣроятная ошибка  $= \pm 0,0013$  или  $0,015\%$ . Средняя ошибка *результата* для  $n^2_{17,0} = \pm 0,034$  или  $0,04\%$ , вѣроятная ошибка  $= 0,023$  или  $0,03\%$ . Слѣдуетъ еще замѣтить, что въ помѣщенную таблицу вошли *все безъ исключенія*, результаты, полученные для этого интервала волнъ. Приведенная величина ошибокъ результата для  $n_{17,0}$  показываетъ какая точность можетъ быть достигнута въ зависимости отъ *случайныхъ ошибокъ измѣреній*, ибо столь малую ошибку результата, вѣроятно, превосходятъ по величинѣ небольшія систематическія ошибки методы <sup>1)</sup>.

### Заключеніе.

Описанная метода является такимъ образомъ вполне удобной для детальнаго изслѣдованія дисперсіи, какъ по своему расположенію, давая возможность легко и быстро получать на проволокахъ любую длину волны въ широкихъ предѣлахъ, такъ и по своей точности, позволяя мѣрить показателя преломленія въ неабсорбирующихъ жидкостяхъ съ точностью не менѣе  $0,1\%$  для каждого отдѣльнаго измѣренія.

Физич. институтъ Московскаго Университ. Сент. 1906 г.

<sup>1)</sup> Изъ имѣющихъ быть опубликованными результатовъ изслѣдованія дисперсіи воды слѣдуетъ, что полученная для изслѣдованнаго интервала волнъ величина для  $n^2_{17,0}$  должна быть *меньше* діэлектрической постоянной воды при той же температурѣ.

# Sur la méthode des ondes dans les fils appliquée à l'étude de la dispersion dans le spectre électrique des liquides et la mesure de l'indice de réfraction électrique des liquides.

Par M. A. Colley.

L'auteur décrit l'appareillage qui lui a servi pendant son étude du spectre électrique des liquides; ses deux modifications de la méthode Lecher-Drude (fig. 2 et 3, p. 434—7) permettent de varier la longueur d'onde entre des limites très larges d'une manière prompte et facile à exécuter et mesurer l'indice de réfraction jusqu'à 0,1% de sa valeur.

La grande intensité des ondes électriques et leur monochromatisme sont atteints par la forme spéciale du vibreur  $aAb$  muni d'un condensateur (proposé par l'auteur en 1901), par la liaison directe ( $A$ ) du résonateur, par le perfectionnement du pont mobile ( $B$  et  $C$ ), le choix de l'indicateur des internœuds (tube de Geissler avec les électrodes) et de la bobine. L'auteur a étudié les sources possibles des erreurs systématiques.



## Къ теоріи поющей дуги.

Д. А. Рожанскаго.

Доложено на засѣданіи Физ. Отд. Р. Ф.-Х. О. 12 Сент. 1906 года.

Пусть  $J$  обозначаетъ силу постояннаго тока, питающаго дугу  $i_1$  и  $i$  соответственно силу тока въ дугѣ и въ отвѣтственной цѣпи, содержащей емкость  $C$ , самоиндукцію  $L$  и сопротивленіе  $\rho$ ,  $e$ —напряженіе въ дугѣ и  $V$ —разность потенциаловъ на обкладкахъ конденсатора. Тогда уравненіе для отвѣтственной цѣпи напишется слѣдующимъ образомъ:

$$V = L \frac{di}{dt} + \rho i + e \quad \dots \dots \dots (1)$$

Въ дальнѣйшемъ мы будемъ принимать, что сила тока  $J$  остается постоянной; это достигается введеніемъ въ цѣпь постояннаго тока достаточно большого сопротивленія или самоиндукціи. Тогда

$$i_1 + i = J = \text{const} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Продифференцируемъ обѣ части уравненія (1) по времени.

Замѣтивъ, что  $\frac{dV}{dt} = -\frac{i}{C}$  и  $\frac{de}{dt} = \frac{de}{di} \cdot \frac{di}{dt}$ , такъ какъ на основаніи условія (2),  $e$  можно считать функціей  $i$ , мы можемъ написать:

$$L \frac{d^2i}{dt^2} + \left( \rho + \frac{de}{di} \right) \frac{di}{dt} + \frac{i}{C} = 0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

Мы видимъ, что производная  $\frac{de}{di}$  играетъ въ явленіи поющей дуги роль переменнаго сопротивленія. Для колебаній очень малой амплитуды можно считать величину этой производной постоянной, тогда условіе, необходимое для того, чтобы могли развиваться незатухающія колебанія, выражается неравенствомъ

$$-\frac{de}{di} > \rho \quad \dots \dots \dots (4)$$

Такъ какъ  $\rho$  есть величина существенно положительная, то это

неравенство говорить, что  $\frac{de}{di}$  должно быть величиной отрицательной и по абсолютной величинѣ больше  $\rho$ . Для дуги постоянного тока зависимость напряженія отъ силы тока выражается очень хорошо эмпирической формулой <sup>1)</sup>:

$$e = a + bl + \frac{c + dl}{J},$$

въ которой  $l$  обозначаетъ длину дуги;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ —постоянныя, характеризующія свойства электродовъ. Изъ этой формулы получаемъ:

$$\frac{de}{di} = -\frac{c + dl}{J^2},$$

откуда ясно, что чѣмъ больше  $\rho$ , тѣмъ больше должна быть длина дуги или тѣмъ меньше сила тока въ ней, для того, чтобы могли сами собой развиваться незатухающія колебанія. При этомъ необходимо имѣть въ виду, что  $\rho$  представляетъ изъ себя не только омическое сопротивленіе проводниковъ, но также всѣ тѣ причины вредныхъ тратъ энергіи колебаній, которыя имѣются въ конденсаторѣ и вызываютъ нагреваніе діэлектрика.

Но мы покажемъ сейчасъ, что мыслимы случаи, когда въ дугѣ постоянного тока и для малыхъ амплитудъ переменнаго тока условіе (4) не удовлетворено, но незатухающія колебанія все таки могутъ существовать, если только амплитуду ихъ насильственнымъ образомъ заставить перейти нѣкоторый предѣлъ.

Помножимъ обѣ части уравненія (1) на  $i = -C \frac{dV}{dt}$  и проинтегрируемъ въ предѣлахъ отъ 0 до  $T$ , при чемъ эти моменты опредѣлимъ условіемъ, чтобы въ нихъ  $V$  было равно нулю, и чтобы между этими предѣлами  $V$  принимало, какъ положительныя, такъ и отрицательныя значенія; другими словами  $T$ —есть полный періодъ колебанія.

Тогда получаемъ въ силу условія, что  $VT = V_0 = 0$

$$\frac{1}{2} L(i_T^2 - i_0^2) = - \int_0^T (\zeta i^2 + ci) dt \dots \dots \dots (5)$$

Вторую часть равенства (5) преобразуемъ, интегрируя по частямъ. Мы имѣемъ:

$$\int_0^t \rho i^2 dt = \left[ \zeta i q \right]_0^T - \int_0^T \rho \cdot q_t \cdot \frac{di}{dt} dt,$$

<sup>1)</sup> Mrs. Ayrton. The electric arc. p. 186. 1903.

гдѣ  $q_t = \int_0^t i dt$ , т. е. выражаетъ количество электричества, протекашаго въ положительномъ направленіи отъ момента 0 до  $t$ . Такъ какъ  $q_T = q_0 = 0$ , то выраженіе въ скобкахъ равно нулю, и мы получаемъ:

$$\int_0^T \rho i^2 dt = - \int_0^T \rho q_t \frac{di}{dt} dt \dots \dots \dots (6)$$

Подобнымъ же образомъ находимъ:

$$\int_0^T e i dt = - \int_0^T \frac{de}{di} \cdot q_t \frac{di}{dt} dt \dots \dots \dots (7)$$

Равенство (5) теперь переписется

$$\frac{1}{2} L(i_T^2 - i_0^2) = \int_0^T \left( \rho + \frac{de}{di} \right) \cdot q_t \cdot \frac{di}{dt} dt \dots \dots \dots (5')$$

Отсюда мы видимъ, что въ поющей дугѣ наступитъ установившееся состояніе, т. е.  $i_T = i_0$ , когда интегралъ во второй части равенства (5') сдѣлается равнымъ нулю. Изъ равенства (6) мы видимъ, что интегралъ этого рода не можетъ стать равнымъ нулю, если  $\rho + \frac{de}{di}$  принимаетъ только положительныя или только отрицательныя значенія, и не равенъ постоянно нулю. Следовательно, если

$$\int_0^T \left( \rho + \frac{de}{di} \right) q_t \frac{di}{dt} dt = 0,$$

то или  $\frac{de}{di} = -\rho$ , т. е. есть величина отрицательная, сохраняющая неизмѣнное абсолютное значеніе  $\rho$ ; или же  $\frac{de}{di}$  измѣняется во время колебанія, и тогда въ продолженіи нѣкоторой доли періода она можетъ принимать даже положительныя значенія, но зато въ нѣкоторые моменты должно быть выполнено и условіе

$$-\frac{de}{di} > \rho.$$

Эти условія представляются нагляднѣе, если разсматривать характеристику поющей дуги, т. е. кривую, выражающую



графически зависимость между силой тока и напряжением въ дугѣ <sup>1)</sup>. Это замкнутая кривая, состоящая изъ двухъ вѣтвей: одной, соответствующей возрастающему, и другой—убывающему току въ дугѣ. Первая вѣтвь расположена всегда надъ второй. т. е. при возрастаніи тока напряженіе для данной силы тока всегда больше, чѣмъ при убываніи тока. Величина  $\frac{de}{di}$ , т. е. тангенсъ угла накло-  
ненія касательной къ этой кривой, принимаетъ разныя значенія въ различныхъ точкахъ, какъ по абсолютной величинѣ, такъ и по знаку, и условіе (4) можетъ быть выполнено только на нѣкоторыхъ участкахъ кривой. Въ части кривой около минимума силы тока, мы находимъ большія отрицательныя значенія  $\frac{de}{di}$ , въ другихъ мѣ-  
стахъ она принимаетъ иногда даже положительныя значенія.

Итакъ, смотря по виду характеристики; можетъ наступить 3 случая: или 1) интеграль въ правой части равенства (5') больше нуля, тогда амплитуда колебаній съ каждымъ періодомъ нарастаетъ; или 2) онъ  $< 0$ , тогда колебанія затухаютъ; или же наконецъ 3) онъ равенъ нулю. Въ последнемъ случаѣ необходимо различать, какъ измѣняется интеграль при возрастаніи амплитуды; если онъ переходитъ черезъ нуль отъ положительныхъ къ отрицательнымъ значеніямъ, то систему можно разсматривать, какъ находящуюся въ состояніи устойчиваго равновѣсія, такъ какъ амплитуда колебаній не можетъ сама собою ни возрасть, ни убывать; если же интеграль при возрастаніи амплитуды переходитъ отъ отрицательныхъ значеній къ положительнымъ, то дуга находится въ положеніи равновѣсія неустойчиваго, такъ какъ ниже той амплитуды, при которой интеграль дѣлается равнымъ нулю, колебанія невозможны и, разъ возникнувъ, должны затухать, выше же этой амплитуды колебанія будутъ сами нарастать, пока интеграль вторично не станетъ равенъ нулю.

Если при малыхъ амплитудахъ, когда можно считать  $\frac{de}{di} = \text{Const}$ , абсолютная величина этой производной  $< 0$ , то разсматриваемый интеграль  $< 0$ , и, стало быть, колебанія сами не возникнутъ. Но при возрастаніи амплитуды въ характеристикѣ дуги появляются участки съ болѣе крупнымъ паденіемъ, т. е. съ большими абсолютными значеніями производной  $\frac{de}{di}$ . Вслѣдствіе этого интеграль

<sup>1)</sup> См. Th. Simon. Phys Zeitschr. 7, p. 433, 1905, и Ж. Р. Ф. О. 38, (2) p. 136. 1906.

можетъ возрасти при возрастаніи амплитуды колебаній и, стало быть, перейти отъ отрицательныхъ значеній къ положительнымъ. Если этотъ случай имѣется налицо, то простого приключенія отъ вѣтвленной цѣпи къ дугѣ постояннаго тока недостаточно, чтобы вызвать пѣвіе; заставить ее пѣть можно, лишь доведя амплитуду колебаній какимъ нибудь насильственнымъ способомъ до той предѣльной величины, при которой интеграль становится положительнымъ; необходимо предварительно раскатать колебанія. Если же амплитуда въ силу какихъ либо причинъ опустится ниже этого предѣла, то колебанія затухнутъ, и дуга сама прекратитъ пѣвіе.

Для того, чтобы высказать нѣсколько общихъ соображеній относительно періода поющей дуги мы напомнимъ вновь уравненіе (3) въ слѣдующемъ видѣ

$$-\frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{1}{L} \left( \rho + \frac{de}{di} \right) \frac{di}{dt} + \frac{i}{Lc} = 0 \dots \dots \dots (3')$$

Предположимъ, что въ точкахъ 0 и  $\Theta$  сила тока  $i=0$ . Такимъ образомъ, если 0 и  $\Theta$  суть ближайшіе нули функціи  $i$ , то  $\Theta$  можно назвать полуперіодомъ колебаній.

Возьмемъ вспомогательную функцію  $Z = \sin \frac{\pi t}{\Theta}$ , которая обращается въ нуль въ тѣхъ же точкахъ. Дифференціальное уравненіе для этой функціи имѣетъ слѣдующій видъ:

$$-\frac{d^2 Z}{dt^2} + \omega^2 Z = 0, \quad \text{гдѣ } \omega = \frac{\pi}{\Theta} \dots \dots \dots (8)$$

Помножимъ уравненіе (3') на  $Z$ , а ур. (8) на  $i$  и вычтемъ второе произведеніе изъ перваго. Тогда находимъ

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( Z \frac{di}{dt} - i \frac{dZ}{dt} \right) + \frac{1}{L} \left( \rho + \frac{de}{di} \right) Z \cdot \frac{di}{dt} + \\ + \left( \frac{1}{CL} - \omega^2 \right) iZ = 0 \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

Интегрируя это уравненіе въ предѣлахъ отъ 0 до  $\Theta$  и замѣчая, что какъ  $i$ , такъ и  $Z$  для этихъ предѣловъ  $= 0$ , находимъ:

$$\frac{1}{L} \int_0^T \left( \rho + \frac{de}{di} \right) \cdot \frac{di}{dt} \cdot Z dt = \left( \omega^2 - \frac{1}{CL} \right) \int_0^{\Theta} iZ dt \dots \dots \dots (10)$$

Мы можемъ представить функцію  $i$  въ видѣ тригонометрическаго ряда, составленнаго вслѣдствіе условій, которымъ подчинена функція, изъ однихъ синусовъ:

$$i = i_{0,1} \sin \omega t + i_{0,2} \sin 2\omega t + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} i_{0,n} \sin n\omega t,$$

откуда получаемъ

$$\int_0^{\Theta} i Z dt = \frac{i_{0,1} \cdot \pi}{2\omega}$$

Преобразуемъ кромѣ того правую часть уравненія (10), интегрируя по частямъ.

$$\int_0^{\Theta} \left( \rho + \frac{de}{di} \right) \frac{di}{dt} Z dt = \left[ Z(\rho i + e) \right]_0^{\Theta} - \int_0^{\Theta} (\rho i + e) \frac{dZ}{dt} dt$$

или, такъ какъ выраженіе въ скобкахъ обращается въ нуль

$$\int_0^{\Theta} \left( \varsigma + \frac{de}{di} \right) \frac{di}{dt} Z dt = -\omega \int_0^{\Theta} (\varsigma i + e) \cos \omega t dt$$

Представимъ интегралъ, стоящій въ правой части, въ нѣсколько иномъ видѣ.

$$\int_0^{\Theta} (\varsigma i + e) \cos \omega t dt = \int_0^{\frac{\Theta}{2}} + \int_{\frac{\Theta}{2}}^{\Theta}$$

и введемъ во второмъ интегралѣ правой части новую переменную  $t_1$  связанную съ прежней равенствомъ

$$t_1 + t = \Theta.$$

Обозначимъ  $e$  и  $i$ , выраженные, какъ функціи новой переменной, черезъ  $e_1$  и  $i_1$ , тогда

$$\int_0^{\Theta} (\varsigma i + e) \cos \omega t dt = \int_0^{\frac{\Theta}{2}} [\varsigma(i - i_1) + (e - e_1)] \cos \omega t dt.$$

Осциллографическіе снимки кривыхъ тока въ дугѣ показываютъ, что асимметрія въ нихъ очень слабо выражена, и что ординаты кривой, равно далеко отстоящія отъ середины полуперіода т. е. какъ разъ величины  $i$  и  $i_1$ , мало отличаются другъ отъ друга.

Поэтому

$$\int_0^{\Theta} \rho(i - i_1) \cos \omega t dt,$$



имѣющій кромѣ того весьма небольшой коэффициентъ  $\rho$ , малъ по сравненію съ другимъ интеграломъ, который войдетъ въ первую часть уравненія (7). Пренебрегая имъ, находимъ:

$$-\frac{\omega}{L} \int_0^{\Theta} (e - e_1) \cos \omega t \, dt = \frac{i_{01} \cdot \pi}{2\sigma} \left( \omega^2 - \frac{1}{LC} \right) \dots (11)$$

Что касается интеграла въ лѣвой части уравненія (11), то такъ какъ въ указанныхъ предѣлахъ  $\cos \omega t$  сохраняетъ одинъ и тотъ же знакъ, можно вынести изъ подъ интеграла среднее значеніе разности  $e - e_1$ .

$$-\frac{e - e_1}{L} = \frac{i_{01} \cdot \pi}{2\sigma} \left( \omega^2 - \frac{1}{LC} \right) \dots (12)$$

Горизонтальная черта надъ разностью должна показывать, что взято среднее изъ тѣхъ ея значеній, которыя она принимаетъ въ предѣлахъ интегрированія. Полагая, какъ и раньше  $\omega = \frac{\pi}{\Theta}$ , а кромѣ того  $\frac{1}{LC} = \frac{\pi^2}{\tau^2}$ , гдѣ  $\tau$  есть полуперіодъ свободныхъ колебаній (безъ затуханія) системы, находимъ

$$\frac{\Theta^2 - \tau^2}{\Theta} = \frac{2C}{i_{01}} \cdot \overline{e - e_1} \dots (13)$$

Если  $T$  мало отличается отъ  $\tau$ , то получается просто

$$\Theta - \tau = \frac{C}{i_{01}} \cdot \overline{e - e_1} \dots (13')$$

Хотя точная величина  $e - e_1$  намъ неизвѣстна, но относительно нея мы все-таки можемъ утверждать, что она положительна, такъ какъ напряженіе въ дугѣ при возрастаніи тока всегда больше, чѣмъ при убываніи, т. е.  $e > e_1$ , и что средняя величина тѣмъ больше, чѣмъ большія значенія принимаетъ  $e - e_1$  въ предѣлахъ интегрированія. Отсюда мы видимъ, что во первыхъ, всегда

$$\Theta > \tau;$$

и во-вторыхъ, что отклоненіе періода поющей дуги отъ періода свободныхъ колебаній  $\tau = \pi \sqrt{LC}$ , тѣмъ больше, чѣмъ больше асимметрия кривой напряженія. Такъ какъ характеристика поющей дуги обнаруживаетъ, что при отрицательныхъ значеніяхъ тока  $i$  разность  $e - e_1$  принимаетъ гораздо большія значенія, чѣмъ при положительныхъ, то отсюда ясно, что полуперіодъ, въ теченіе котораго

$i < 0$ , всегда больше полупериода, въ которомъ  $i > 0$ . Поэтому, если желательно искать соответствія между періодомъ поющей дуги и тѣмъ, который получается изъ формулы Томсона, то слѣдуетъ подобрать условія, при которыхъ асимметрія кривой напряженія по возможности мала, и при томъ ограничиться разсмотрѣніемъ полупериода, въ которомъ  $i > 0$ .

Если величина  $e = e_1$  въ теченіе этого полупериода остается довольно постоянной, то формулы (13) и (13') позволяютъ опредѣлить величину  $\Theta = \tau$ .

Считаемъ еще полезнымъ замѣтить, что, если видъ характеристики поющей дуги есть функція амплитуды колебаній, то съ другой стороны, принципъ сохраненія энергіи устанавливаетъ зависимость величины амплитуды отъ вида характеристики. Въ самомъ дѣлѣ, амплитуда колебаній растетъ, пока

$$\int_0^T \left( p + \frac{de}{di} \right) q_t \frac{di}{dt} dt > 0.$$

Наростаніе амплитуды колебаній прекращается, когда этотъ интегралъ становится  $= 0$ ; это условіе опредѣляетъ величину амплитуды установившихся колебаній. При этомъ не исключаются и тѣ случаи, когда дуга на нѣкоторое время будетъ потухать во время колебанія. Эти случаи принципиально не отличаются отъ тѣхъ, при которыхъ сила тока въ дугѣ не дѣлается равной нулю. Разница будетъ только съ количественной стороны: чѣмъ больше будетъ время потуханія, тѣмъ больше будетъ асимметрія кривой напряженія и тѣмъ меньше будетъ величина вышенаписаннаго интеграла, такъ какъ при этомъ возрастаютъ по абсолютной величинѣ отрицательные элементы интеграла, который приближается поэтому къ нулю. Поэтому, будетъ ли дуга потухать или нѣтъ, это зависитъ отъ того, наступитъ ли условіе для стаціонарности колебаній уже при такой амплитудѣ, которая заставляетъ потухать, или же раньше; другими словами это обстоятельство зависитъ отъ вида характеристики поющей дуги и отъ того, какъ онъ измѣняется съ ростомъ амплитуды колебаній.

## Sur la théorie de l'arc chatant.

Par M. D. Rožanskij.

L'auteur déduit de ses considérations théoriques les conditions de stabilité de l'arc chantant. L'intégrale (5'), P. 457 démontre que ces conditions sont déterminées par la forme de la courbe caractéristique de l'arc, par les valeurs de la dérivée de la f. é. m. par rapport au courant pendant la période de  $i$ . L'auteur démontre que la période de l'arc doit être plus grande que celle du circuit oscillateur en dérivation de l'arc et donne des indications permettant à évaluer leur différence aussi que l'amplitude des oscillations stationnaires de l'arc.

---



## Къ вопросу объ опредѣленіи твердости упругихъ тѣлъ.

Т. Э. Фризендорфа.

На страницахъ этого журнала за 1906 г. В. В. Лермантовъ <sup>1)</sup> далъ очеркъ современнаго состоянія вопроса объ опредѣленіи твердости тѣлъ и считаетъ вопросъ еще не рѣшеннымъ и въ настоящее время. Не претендуя на разрѣшеніе этого вопроса, я хочу лишь указать на нѣкоторые дополненія къ способу Герца опредѣленія «абсолютной твердости» тѣлъ, данныя мною въ работѣ: «Теорія сжатія соприкасающихся твердыхъ тѣлъ и опредѣленіе твердости тѣлъ» (С.-Пб. 1905).

Подъ твердостью тѣла какъ Моръ, такъ и Герцъ понимаютъ сопротивленіе, оказываемое испытываемымъ тѣломъ проникновенію внутрь его другого тѣла. Согласно съ этимъ, по Морю степень твердости тѣла опредѣляется величиною (глубиною) царапины, произведенной на его поверхности другимъ тѣломъ, по Герцу, абсолютная твердость тѣла измѣряется нормальнымъ давленіемъ (на единицу поверхности), которое наблюдается въ центрѣ поверхности соприкосновенія (давленія) съ круговымъ контуромъ, въ моментъ достиженія предѣла упругости въ какой-нибудь точкѣ тѣла. Не говоря уже о томъ, что царапина не можетъ служить точною мѣрою сопротивленія прониканію одного тѣла въ другое, т. е. точною мѣрою твердости (тутъ играетъ роль степень заостренія царапающаго тѣла, степень нажиманія и т. п.), но и одно «нормальное давленіе» по Герцу «въ моментъ достиженія предѣла упругости» не можетъ быть принято за абсолютную мѣру сопротивленія прониканію одного тѣла въ другое. Дѣло въ томъ, что Герцъ упустилъ изъ виду вліяніе кривизны соприкасающихся тѣлъ на моментъ достиженія предѣла упругости, а слѣдовательно и на величину давленія въ этотъ моментъ: онъ прямо говоритъ: «форма поверхностей въ мѣстахъ соприкосновенія произвольна, лишь бы контуръ касанія былъ круговой».

<sup>1)</sup> В. Лермантовъ. Ж. Р. Ф. О. 38 (2), p. 17, 1906.

При детальномъ же изученіи распредѣленія напряженій внутри и на контурѣ соприкасання двухъ упругихъ тѣлъ оказывается слѣдующее: нормальное напряженіе достигаетъ своего максимальнаго значенія въ центрѣ поверхности давленія (контурѣ), тангенціальныя же напряженія достигаютъ своихъ максимальныхъ значеній на самомъ контурѣ; кромѣ того, въ случаѣ, напримѣръ, центральнаго сжатія двухъ шаровъ изъ одного и того же матеріала (напр. изъ стекла), но разныхъ радіусовъ, на контурѣ *большаго* шара развивается *большее* тангенціальное напряженіе, чѣмъ въ соответственныхъ точкахъ контура меньшаго шара, а слѣдовательно, если при нѣкоторомъ давленіи  $P$  появится трещина (предѣлъ упругости какъ разъ достигнутъ), то она появится на *большемъ* изъ шаровъ, что, конечно, объясняется преобладающимъ вліяніемъ на появленіе трещины не нормальнаго напряженія, а тангенціальнаго напряженія. Сказанное подтверждается опытами Ауэрбаха, при которыхъ трещины появлялись не на давящихъ стеклянныхъ липзахъ (радіусъ  $R_1$ ), а на стеклянныхъ пластинкахъ (радіусъ  $R_2 = \infty$ ). Ауэрбахъ говоритъ при этомъ, что «онъ не въ состояніи объяснить, почему радіусъ кривизны такъ сильно вліяетъ на величину давленія  $P$  въ моментъ достиженія предѣла упругости, а слѣдовательно и на величину твердости по Герцу» и вводитъ лишь множителя  $\sqrt[3]{R_1}$  для полученія болѣе или менѣе согласныхъ между собою результатовъ. Необходимость введенія множителя  $\sqrt[3]{R_1}$  не вытекаетъ изъ выраженій для напряженій; и, чтобы установить вліяніе кривизны соприкасающихся тѣлъ на результаты опытовъ, *слѣдуетъ условиться* насчетъ формы соприкасающихся тѣлъ (напр. радіуса давящаго шарика на плоскость) и этимъ внести нѣкоторую поправку въ способъ Герца опредѣленія твердости тѣлъ.

Но обратимъ вниманіе на слѣдующее обстоятельство: примѣняя теорію Герца сжатія соприкасающихся тѣлъ къ случаю вжиманія закаленного (Бринелевскаго) шарика радіуса  $R$  въ испытуемое упругое тѣло, ограниченное плоскостью (т. е. къ тому случаю, который примѣняетъ Бринель), не выходя при томъ изъ предѣловъ упругости, получимъ слѣдующее выраженіе для углубленія  $W_0$  точки  $O$  (начальнаго касанія шарика съ плоскостью) подъ горизонтальною плоскостью:

$$W_0 = \frac{3Pe}{16a}, \quad \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ  $a$  радіусъ контура касанія, а коэффициентъ

$$\epsilon = \frac{4(1 - \eta^2)}{E}, \dots \dots \dots (1')$$

для радіуса  $a$  получаемъ выраженіе

$$a = \sqrt[3]{\frac{3P\epsilon R}{16}}, \dots \dots \dots (2)$$

Слѣдовательно

$$W_0 = \frac{3P\epsilon}{16a} = \sqrt[3]{\frac{9}{256} \frac{P^2 \epsilon^2}{R}} \dots \dots \dots (3)$$

Это выраженіе для  $W_0$  показываетъ, что углубленіе точки  $O$ , при постоянныхъ  $P$  и  $R$ , будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше коэффициентъ  $\epsilon$ ; съ другой стороны, ясно, что чѣмъ больше углубленіе тѣмъ мягче испытуемое тѣло, а чѣмъ меньше оно, тѣмъ тѣло тверже слѣдовательно, коэффициентъ  $\epsilon$  можетъ служить для характеристики твердости тѣлъ: *чѣмъ  $\epsilon$  меньше, тѣмъ тѣло тверже*. Коэффициенту  $\epsilon$  можно дать названіе «коэффициента углубленія»; но можно разсматривать и величину обратную  $\epsilon$ , т. е.  $\frac{1}{\epsilon}$ , и, назвавъ величину  $\frac{1}{\epsilon}$  «модулемъ сопротивленія углубленію», сказать, что *чѣмъ этотъ модуль больше, тѣмъ тѣло тверже*.

Если модуль Юнга  $E$  и коэффициентъ Пуассона  $\eta$  намъ извѣстны то по формулѣ (1') и опредѣлится  $\epsilon$ , безъ производства специальныхъ опытовъ. Но для тѣлъ подобныхъ стеклу можно получить коэффициенту  $\epsilon$  и путемъ опыта: измѣрить діаметръ  $d$  контура углубленія при наблюдаемомъ давленіи  $P$  и по формулѣ (2) вычислить

$$\epsilon = \frac{16a^3}{PR} = \frac{4d^3}{3PD} \dots \dots \dots (4)$$



## Sur la détermination de la dureté des corps solides élastiques.

Par M. T. Friesendorff.

L'auteur démontre que la profondeur de l'enfoncement au-dessous de la surface plane du corps dont la dureté est à déterminer produit par une sphère du rayon  $R$  sous la pression  $P$  (procédé de M. Brinell) peut être évaluée par l'équation (3), p. 466 L'inverse du coefficient  $\varepsilon$  peut être regardé comme indice de la dureté du corps. Ce coefficient est lié au module d'Young ( $E$ ) et au coefficient de Poisson ( $\nu$ ) par l'équation (1') et peut être calculé théoriquement pour les corps analogues au verre on peut le trouver en mesurant; le rayon de la sphère pressante et du contour de l'enfoncement.

---

$S_2$  — нагрузка вторичной обмотки.

совершенно не разрабатывался другой вопрос, а именно о возможности резонанса между колебаніями вторичной обмотки и полнымъ періодомъ измѣненія прерывчатого тока (т. е. періодичностью самихъ импульсовъ создаваемыхъ отдѣльными замыканіями).

Со введеніемъ въ употребленіе турбинныхъ прерывателей, дающихъ частыя и весьма чистыя замыканія цѣпи, мнѣ приходилось во время лабораторныхъ опытовъ не разъ замѣчать улучшение работы спирали при нѣкоторыхъ опредѣленныхъ скоростяхъ вращенія электромотора прерывателя. Кроме того, за послѣдніе годы ко мнѣ обращались съ соответствующими вопросами нѣкоторые изъ офицеровъ, занимавшихся беспроволочнымъ телеграфированіемъ, которымъ приходилось наблюдать подобное явленіе<sup>2)</sup>.

Поэтому я считаю небезынтереснымъ изложить слѣдующіе опыты, которые помогутъ нѣсколько освѣтить поставленный вопросъ

#### Описаніе установки.

Опыты производились со спиралью (дающей искру длиной въ 40 см.) работы кронштадтской мастерской беспроволочнаго телеграфированія и съ турбиннымъ прерывателемъ судового типа, примѣняемаго на станціяхъ системы Телефункенъ. Питаніе происходило отъ ствольтовой динамо-машины. Въ первичную цѣпь спирали были включены реостатъ съ общимъ сопротивленіемъ 40 омовъ, тепловой амперметръ на 15 амперъ и небольшой электромагнитъ, который, при пульсациіи тока, приводилъ въ движеніе пружинку, зажатую однимъ концомъ въ тиски. Пружинка была предварительно градуирована при помощи тахометра, такъ что каждая длина ея свободнаго конца соответствовала опредѣленному числу прерываній тока. При ея помощи легко было фиксировать нужное число прерываній и удерживать его строго постояннымъ, регулируя скорость вращенія мотора прерывателя реостатомъ такъ, чтобы колебанія пружинки все время сохраняли максимальную амплитуду. Число прерываній можно было измѣнять въ предѣлахъ 25—110 въ секунду. Нагрузка вторичной обмотки производилась лейденскими банками, при помощи которыхъ можно было измѣнять емкость въ предѣлахъ 0,003—0,03 микрофаряды.

<sup>2)</sup> Какъ я узналъ, за послѣднее время А. С. Поповъ высказывалъ мнѣніе, что съ турбиннымъ прерывателемъ можно добиться подобнаго резонанса при этомъ конденсаторъ первичной цѣпи долженъ отсутствовать.



### Роль первичнаго конденсатора.

При первых же опытахъ обнаружилось, что присоединеніе конденсатора къ концамъ первичной цѣпи (по обѣ стороны разрыва) важно только при ненагруженной вторичной обмоткѣ. Когда же вторичная обмотка нагружена емкостью неменѣе 2000  $MmF$  (микромикрофардъ), то для полученія опредѣленной длины искры между шариками разрядника совершенно безразлично, присоединенъ первичный конденсаторъ (емкость около 0,8  $MF$ ), или два такихъ конденсатора параллельно (1,6  $MF$ ) или послѣдовательно (0,4  $MF$ ) или, наконецъ, конденсаторъ совершенно отсутствуетъ <sup>1)</sup>.

Измѣненіе емкости первичной цѣпи производилось и во всѣхъ послѣдующихъ опытахъ, причемъ вполнѣ подтвердилось, что для данной нагруженной спирали, работающей отъ стовольтовой установки, практически, величина емкости первичнаго конденсатора не играетъ роли <sup>2)</sup>: вѣроятно, вслѣдствіе большого затуханія <sup>3)</sup>, первичныя колебанія сводятся почти исключительно къ первому импульсу, а потому говорить о возможности ихъ резонанса съ колебаніями вторичной цѣпи не приходится.

### Значеніе числа прерываній.

Чтобы выяснить, какое значеніе имѣетъ число прерываній первичнаго тока, я нагружалъ вторичную обмотку опредѣленной ем-

<sup>1)</sup> Т. е. съ точностью до 0,1—0,2  $A$  требуется одна и та же эффективная сила первичнаго тока.

<sup>2)</sup> Я объясняю это тѣмъ, что емкость самой цѣпи при хорошей работѣ прерывателя уже достаточна, чтобы препятствовать образованію спильной искры при разрывѣ. Съ другой стороны, тѣмъ меньше эта емкость, тѣмъ быстрѣ падаетъ первичный токъ, слѣдовательно тѣмъ больше вызываемая имъ индукціонная электродвижущая сила. Я не изслѣдовалъ, до какой величины можно повысить емкость первичнаго конденсатора, чтобы вызвать замѣтное ухудшеніе работы. Однако, согласно опытамъ Клингельфуса (Klingelfuss Ann.d. Phys. 5, p. 837, 1901) можно считать что напряженіе, получаемое на концахъ вторичной обмотки, растетъ пропорціонально напряженію, создаваемому экстратокомъ размыканія на обкладкахъ первичнаго конденсатора; послѣднее же быстро уменьшается съ увеличеніемъ его емкости. Напр., при емкости въ 10  $MF$  обкладокъ можно смѣло касаться пальцами, при 5  $MF$  прикосновеніе уже ощутительно, при 1  $MF$  весьма неприятно, а при 0,4  $MF$ —невыносимо.

<sup>3)</sup> Большое затуханіе вызывается значительнымъ добавочнымъ сопротивленіемъ, вводимымъ въ реостатахъ, и передачей энергіи во вторичную цѣпь. Когда спираль не нагружена, послѣднее не имѣетъ мѣста, а потому затуханіе первичныхъ колебаній идетъ медленнѣе.

костью, разводилъ электроды искрового промежутка до подходящаго разстоянія и добивался того, что, при непрерывномъ измѣненіи числа оборотовъ, шипѣніе въ банкахъ усиливалось, затѣмъ, при опредѣленномъ числѣ оборотовъ, начинали проскакивать искры, а при дальнѣйшемъ измѣненіи ихъ явленіе снова исчезало. Иногда можно было достигнуть того, что, при еще дальнѣйшемъ измѣненіи числа оборотовъ, искры опять появлялись и снова исчезали.

Опыты, произведенные съ различной нагрузкой и при различныхъ силахъ тока, привели къ слѣдующимъ результатамъ.

При нагрузкѣ въ	Максимумъ напряженія <sup>1)</sup> на- ступаетъ при	$\sqrt{\frac{C_k}{C}}$	$\frac{N_o}{N_k}$
$C_0 = 2070 \text{ MmF}$	98—102 прерыв. секр.		
$C_1 = 3300 \text{ „}$	78— 81 „	1,26	1,26
$C_2 = 6600 \text{ „}$	54— 56 „	1,79	1,82
$C_3 = 12100 \text{ „}$	41— 44 „	2,42	2,35

Такъ какъ отношеніе корней квадратныхъ изъ емкостей на грузки близко подходитъ къ обратной пропорціональности отноше- нію чиселъ прерываній, соответствующихъ максимуму вторичнаго напряженія, то можно причину указаннаго повышенія видѣть въ резонансѣ между собственными колебаніями вторичной цѣпи и періодичностью прерываній первичнаго тока.

Чтобы убѣдиться, что здѣсь имѣетъ значеніе именно періодъ колебаній, я пробовалъ измѣнять вмѣсто емкости нагрузки само- индукцію вторичной цѣпи, соединяя вторичныя обмотки двухъ спи- ралей послѣдовательно или параллельно (при неизмѣнной нагрузкѣ)

<sup>1)</sup> Замѣчательно, что спираль работаетъ болѣе экономично и указанные максимумы напряженія наблюдаются болѣе рѣзко, когда въ первичной цѣпи нивается добавочная самоиндукція. Последняя съ успѣхомъ замѣняетъ реостаты. Я включалъ для этой цѣли послѣдовательно первичную обмотку другой не работающей спирали.

Результаты выражены въ слѣдующей таблицѣ <sup>1)</sup>.

Соединеніе вторичныхъ обмотокъ.	Максимумъ напряженія наступаетъ при	$\frac{T_1}{T_2}$	$\frac{N_2}{N_1}$
1) Двѣ послѣдовательно . . . .	28—30 прерыв. секр.	} 2,00	2,10
2) Двѣ параллельно	60—62 .		

Такъ какъ оцѣнка повышенія напряженія по усилению кистевыхъ разрядовъ и по длинѣ искры представлялась не особенно надежной, я включилъ во вторичную обмотку тепловой миллиамперметръ на 0,2А. Искровой промежутокъ былъ увеличенъ настолько, чтобы искры не могли проскакивать. Затѣмъ, измѣняя нагрузку при постоянномъ числѣ прерываній, я наблюдалъ силу тока въ первичной и вторичной цѣпяхъ.

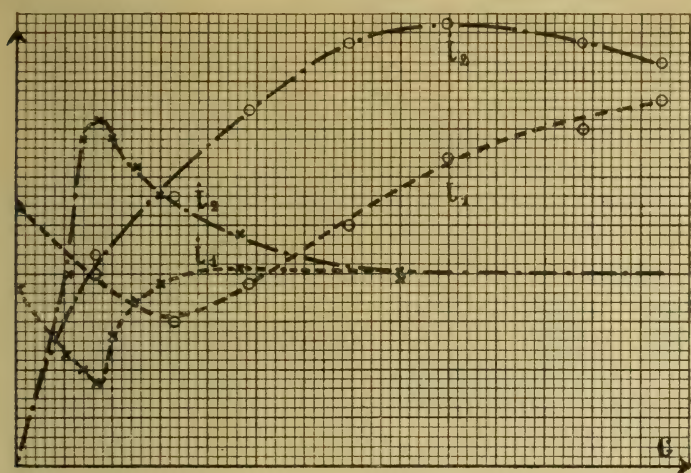
Результаты приведены въ слѣдующей таблицѣ.

НАГРУЗКА.	Сила первичнаго тока.	Сила вторичнаго тока
0	5,4 А	0
3300 Мm F	4,0 „	0,022 А
6600 „	3,0 „	0,028 „
9700 „	3,8 „	0,037 „
13900 „	5,0 „	0,044 „
18000 „	6,4 „	0,046 „
23600 „	7,0 „	0,044 „
26900 „	7,6 „	0,042 „
Вторичная цѣпь замкнута на короткую.	9,0 „	0,032 „

<sup>1)</sup> При этихъ наблюденіяхъ максимумъ напряженія получался весьма отчетливо, независимо отъ того, какъ были соединены первичныя обмотки. Въ смыслѣ же экономіи первичнаго тока для достиженія одной и той же длины искры и въ этомъ случаѣ выгоднѣе послѣдовательное соединеніе первичныхъ обмотокъ.



Для наглядности эта таблица представлена графически на черт. № 1 ( $i_1$ —кривая первичного тока,  $i_2$ —вторичного тока; отдельные точки кривыхъ, взятые изъ таблицы, отмѣчены кружками).



Черт. 1.

Подобный же опытъ, будучи произведенъ съ двумя спиралями, вторичныя обмотки которыхъ были соединены послѣдовательно, а первичныя—параллельно, далъ слѣдующіе результаты.

НАГРУЗКА.	Сила первичнаго тока.	Сила вторичнаго тока.
0	3,7 <sub>2</sub> А	0
2070 МмF	2,3 „	0,020 А
2800 „	2,0 „	0,034 „
3300	1,7 „	0,036 „
4000 „	2,7 „	0,034 „
4900 „	3,4 „	0,031 „
6000 „	3,8 „	0,028 „
9300 „	4,1 „	0,024 „
16000	3,9 „	0,020 „
Вторичная цѣпь замкнута на короткую.	3,9 „	меньше 0,020 „

Эта таблица представлена графически на томъ же чертежѣ (отдѣльныя точки кривыхъ, взятая изъ таблицы, отмѣчены крестиками).

Приведенныя кривыя вполне сходны съ таковыми, получаемыми при работѣ спирали отъ установки переменнаго тока.

На основаніи этихъ опытовъ, я считаю себя вправе утверждать, что при питаніи нагруженной спирали отъ установки постоянного тока и при хорошо работающемъ прерывателѣ, большое значеніе имѣетъ явленіе резонанса между собственными колебаніями вторичной обмотки и періодичностью прерываній тока. Заключается ли явленіе резонанса въ близкомъ совпаденіи періода собственныхъ колебаній и полного періода измѣненія первичнаго тока, можно рѣшить, если знать точно коэффициентъ самондукціи вторичной обмотки спирали. Я измѣрилъ послѣдній, настраивая спираль съ переменнымъ токомъ, причемъ оказалось, что при 6600 *MmF* нагрузки резонансъ въ этомъ случаѣ имѣетъ мѣсто при 54 періодахъ.

Коэффициентъ  $K$ , характеризующій степень магнитнаго соединенія цѣпей, не вызываетъ въ данномъ опытѣ вліянія болѣе 5%, такъ что, вычисляя коэффициентъ самоиндукціи по формулѣ Томсона, получимъ:

$$L_2 = 1320 \text{ генри.}$$

Мы видѣли, что въ случаѣ прерывчатого тока резонансъ наступаетъ при нагрузкѣ въ 2070 *MmF* и числѣ прерываній 100 въ секунду. Если рассчитать и въ этомъ случаѣ коэффициентъ самоиндукціи вторичной обмотки по формулѣ Томсона, то получимъ  $L_2 = 1230$  генри, что можно считать въ достаточной мѣрѣ сходнымъ съ предыдущимъ числомъ.

Выводъ отсюда тотъ, что резонансъ повидимому заключается въ близкомъ совпаденіи періода колебаній вторичной обмотки и полного періода измѣненія первичнаго тока.

Согласно изложенному, при конструкціи спиралей, для питанія ихъ отъ установки постоянного тока, слѣдуетъ имѣть въ виду тѣ же правила, что и при конструкціи ихъ для питанія отъ установки переменнаго тока.

Равнымъ образомъ, при пользованіи спиралями на станціяхъ, напр. при параллельномъ или послѣдовательномъ соединеніи ихъ вторичныхъ обмотокъ, слѣдуетъ руководиться принципомъ резонанса, подобно тому, какъ это соблюдается при питаніи спиралей

переменнымъ токомъ. Что касается соединенія первичныхъ [обмотокъ, то, повидимому, оно обуславливается только вольтажемъ установки. Последовательное соединеніе въ нашихъ спираляхъ выгодно, такъ какъ, повышая коэффициентъ самоиндукціи, дѣлаетъ изъ пшнимъ включеніе въ цѣпь реостатовъ, поглощающихъ значительное количество энергіи.

### Опыты съ двумя спиралями.

Описанные опыты были повторены въ слѣдующемъ видоизмѣненіи. Рядомъ съ первой спиралью была поставлена вторая (такого же точно типа). Вторичная обмотка послѣдней отведена къ обкладкамъ предварительно калиброванного конденсатора переменной емкости (какіе употребляются для настройки пріемныхъ станцій системы Телефункенъ) съ числомъ пластинъ 8 на 9. Полная емкость конденсатора равнялась около  $2700\text{ MmF}$ . Изоляторомъ между обкладками служило вазелиновое масло, а параллельно обкладкамъ помѣщался искромѣръ, который и давалъ возможность судить о напряженіи.

Въ цѣпь первичной обмотки второй спирали включена катушка съ весьма большимъ коэффициентомъ самоиндукціи, который, при помощи вставленія желѣзнаго сердечника, можно было измѣнять въ предѣлахъ 0,2—1,6 генри. Кроме того въ качествѣ указателя тока въ эту цѣпь введенъ тепловой миллиамперметръ на 0,2A., а свободные концы присоединены къ обкладкамъ двухъ магазинной емкости (взятыхъ параллельно), при помощи которыхъ можно было измѣнять емкость въ предѣлахъ 0,001—20MF.

Такимъ образомъ изъ вторичной и изъ первичной обмотокъ второй спирали получились двѣ резонирующія системы съ весьма широкими предѣлами настройки. Я буду въ дальнѣйшемъ для сокращенія обозначать резонирующую систему вторичной обмотки буквою A, а таковую первичной обмотки буквою B.

Я старательно искалъ какихъ либо указаній на резонансъ съ періодомъ колебаній первичной цѣпи первой спирали (коэффициентъ самоиндукціи первичной обмотки равенъ приблизительно 0,05 генри, емкость конденсатора  $0,8\text{ MF}$ , такъ что періодъ первичныхъ колебаній долженъ быть порядка 0,001 сек., что несомнѣнно заключалось въ предѣлахъ моей настройки), но это совершенно не удавалось. Такимъ образомъ снова подтвердилось, что *первичная колебанія спирали къ резонансу не способны.*



За то резонансъ съ періодичностью прерываній первичнаго тока получился очень отчетливо въ каждой изъ системъ *A* и *B*, когда вторичная обмотка первой спирали оставалась ненагруженной. При-  
вожу эти наблюденія.

### 1. Первая спираль не нагружена.

Сила первичнаго тока равна  $2A$ .

A.	B.
<p>При емкости меньшей 300 MmF получается искра.</p> <p>Рѣзкій резонансъ при:</p> <p><math>98 \frac{\text{пер.}}{\text{сек.}}</math> и <math>C=2400 \text{ MmF}</math></p> <p><math>86 \frac{\text{пер.}}{\text{сек.}}</math> и <math>C=3300 \text{ MmF}</math></p>	<p>При замыканіи на короткую получается сила тока равная 0,034 А (железный сердечникъ не вставленъ).</p> <p>При замыканіи на короткую съ вставленнымъ желѣзнымъ сердечникомъ получается токъ въ 0,016 А.</p> <p>Рѣзкій резонансъ при:</p> <p><math>100 \frac{\text{пер.}}{\text{сек.}}</math> и 10 MF } желѣзный сер-  <math>68 \text{ , } \text{ и } 20 \text{ MF}</math> } дечникъ встав-  <span style="margin-left: 150px;">ленъ на поло- вину.</span></p> <p>Сила тока при резонансъ достигаетъ 0,072 А.</p> <p>Въ каждомъ изъ указанныхъ опытовъ резонансъ легко настраи- вается и при другихъ значеніяхъ емкостей, причемъ уменьшеніе емкости возмѣщается увеличе- ніемъ самондукціи и наоборотъ.</p>

Если одновременно настраивать обѣ системы *A* и *B*, то отчетливый резонансъ получается только въ системѣ *B* <sup>2)</sup>.

Полученныя числа хорошо сходятся съ тѣми, которыя найдены изъ предыдущихъ опытовъ.

Такъ какъ колебанія во вторичной обмоткѣ спирали затухаютъ сравнительно медленно, то можно было рассчитывать подстроиться и къ нимъ. Съ этой цѣлью произведены опыты при различной нагрузкѣ первой спирали.

<sup>2)</sup> Я объясняю это тѣмъ, что первичная обмотка второй спирали, находясь ближе къ сердечнику, первая перехватываетъ запасъ магнитной энергіи.

## 2. Первая спираль нагружена.

Сила первичного тока 2А.

Настройка производилась только въ системѣ А. При малой величинѣ емкости, введенной въ конденсаторѣ, искры не получается.

Резонансъ вообще не столь рѣзокъ, какъ въ предыдущихъ опытахъ.

При нагрузкѣ первой спирали емкостью въ	Получается резонансъ при:
540 МмF	96 $\frac{\text{прерыв.}}{\text{секр.}}$ , C= 550— 660 МмF или C=2000—2500
2070 "	96 " C=2500—2700
6600 "	94 " C=2500—2600
6600 "	56 " C=6600—6800

Определеннаго результата отсюда вывести нельзя. Повидимому резонансъ съ періодичностью прерываній сохраняетъ и въ данномъ случаѣ преобладающее значеніе; влияніе же вторичныхъ колебаній сказывается лишь въ томъ, что онъ теряетъ свою отчетливость.

Такимъ образомъ наблюденія подтвердили высказанное выше предположеніе, т. е. возможность болѣе интенсивной работы спирали при резонансѣ между собственнымъ періодомъ колебанія ея вторичной обмотки и полнымъ періодомъ измѣненія первичнаго тока. Нагруженная вторичная обмотка подобна массивному маятнику, а размыканія первичнаго тока суть какъ бы кратковременные періодически слѣдующіе одинъ за другимъ толчки, раскачивающіе послѣдній. Когда эта періодичность совпадаетъ съ періодомъ собственныхъ колебаній маятника, то качанія его достигаютъ наибольшихъ размаховъ.

Если такая точка зрѣнія правильна, то повторяемость толчковъ можетъ происходить и рѣже, чѣмъ совершаются самыя качанія маятника, только непременно въ цѣлое число разъ. Напр., можно подталкивать его черезъ два, черезъ три и т. д. полныхъ качанія. То же самое должно имѣть мѣсто и при работѣ индукціонной спирали.

Это предположеніе вполне подтвердилось; именно, оказавшись, что, если переменную емкость системы  $A$  оставить неизменной, то можно, изменяя число прерываній, подогнать резонансъ нѣсколько разъ, что видно изъ слѣдующей таблицы.

При емкости въ системѣ $A$ равной.	Резонансъ получается при:	
$C=2500 \text{ MmF}$	94 $\frac{\text{прер.}}{\text{сек.}}$ или 46 „	Число 94 есть основное число колебаній, дающее резонансъ: при этомъ толчки повторяются по истеченіи каждаго періода. $46 \text{ равно почти } \frac{94}{2}$ : при этомъ толчки повторяются черезъ два періода.
$C=1270 \text{ MmF}$	62 $\frac{\text{прер.}}{\text{сек.}}$ или 43 „	Здѣсь основное число должно бы равняться 128. Полученныя же мною числа 62 и 43 представляютъ приблизительно $\frac{128}{2}$ и $\frac{128}{3}$ , т. е. соответствуютъ случаямъ, когда толчки слѣдуютъ черезъ каждые 2 и черезъ каждые 3 періода.
$C=890 \text{ MmF}$	79 $\frac{\text{прер.}}{\text{сек.}}$ или 54 „ или 27 „	Здѣсь основное число должно бы равняться 158. Числа, полученные мною, составляютъ приблизительно $\frac{158}{2}$ , $\frac{158}{3}$ и $\frac{158}{6}$ , т. е. соответствуютъ толчкамъ черезъ каждые 2,3 или 6 періодовъ колебанія.

При изслѣдованіяхъ я пользовался конденсаторомъ переменной емкости, принадлежащимъ физической лабораторіи электротехническаго института, за что считаю долгомъ выразить благодарность завѣдывавшимъ этой лабораторіей Б. И. Зубареву и С. И. Покровскому.



## Les oscillations électriques dans les circuits de la bobine d'induction.

Par M. A. Petrovskij.

Les expériences de l'auteur ont démontré qu'il n'est pas possible de réaliser la résonnance entre les périodes des oscillations libres de deux circuits de la bobine d'induction. Au contraire on peut faire résonner le circuit secondaire de la bobine, munie d'un condensateur (0.003—0.03 mf.), à la période des interruptions du circuit primaire en faisant varier ces deux quantités. L'effet maximum atteint dans le circuit induit par un nombre déterminé des interruptions par seconde était constaté par le voltage disruptif maximum et les indications d'un ammètre, intercalé dans ce circuit. La variation de la capacité  $C$  du condensateur secondaire produit une variation du nombre des interruptions toujours inversement proportionnelle au  $\sqrt{c}$ . Le même effet de résonnance pouvait être constaté pour les périodes des interruptions deux et trois fois plus grandes, que la période des oscillations du circuit induit.



## ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

## ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

## Кристаллизационная вода.

Николая Морозова.

Доложено на засѣданіи Физическаго Отдѣленія Р. Ф.-Х. Общества, 14 ноября 1906 г.

Много лѣтъ тому назадъ, при изученіи періодической системы химическихъ элементовъ, мнѣ бросилось въ глаза слѣдующее свойство ея рядовъ. Возьмемъ напр. первый изъ нихъ, чтобы не дѣлать изложенія туманнымъ, вслѣдствіе употребленія общихъ символовъ. Это будетъ:

Li ·    Be:    B:    C:    N:    O:    F:    Ne:

Первый изъ этихъ химическихъ элементовъ—литій,—точно также какъ и его аналоги, привлекаетъ къ себѣ только одинъ атомъ галоида, а потому его атомъ Li характеризуется лишь однимъ пунктомъ такого рода сѣпленія.

У второго элемента этой строки—берилія—обнаруживается уже два такихъ пункта сѣпленія, у третьяго элемента—бора—три, а у четвертаго—углерода—четыре. Точно также и у всѣхъ ихъ аналоговъ, составляющихъ соотвѣтственныя колонки періодической системы.

При дальнѣйшемъ движеніи по этому ряду мы видимъ правильное продолженіе такого возрастанія пунктовъ атомнаго сѣпленія съ галоидами, но въ тоже время уже замѣчаемъ очень сильное паденіе энергіи у каждаго отдѣльнаго пункта. Даже на четырехъ первыхъ типахъ мы могли убѣдиться, что энергія каждаго пункта ослабѣваетъ по мѣрѣ возрастанія числа этого рода пунктовъ при атомѣ. Всего больше она у литія и его щелочныхъ аналоговъ. У берилія и его щелочно-земельныхъ аналоговъ она уже



значительно уменьшилась. У бора и его аналоговъ она ослабѣла еще болѣе и, наконецъ, у углерода съ его аналогами понизилась снова на одну ступень.

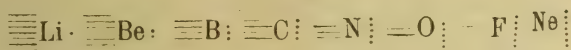
Но даже и въ этомъ четвертомъ типѣ она проявляетъ себя въ полной мѣрѣ: всѣ четыре атома галоида удерживаются довольно хорошо, за исключеніемъ свинца, у котораго прочно присоединяются лишь два такихъ атома. Не то въ послѣднихъ четырехъ типахъ. Тамъ энергія каждого отдѣльнаго пункта настолько ослабѣваетъ, что часть этихъ пунктовъ при атомѣ осуждена фактически на бездѣйствіе. Такъ азотъ въ нашей строкѣ имѣетъ пять пунктовъ этого сдѣленія, но способны удержать галоидъ только три изъ нихъ. Кислородъ обнаруживаетъ только два такихъ пункта, а остальные четыре пункта обнаруживаются ясно только у нѣкоторыхъ его аналоговъ. Сами галоиды седьмого типа, во главѣ которыхъ мы видимъ здѣсь фторъ, потенциально обладаютъ семью такого рода пунктами сдѣленія. Ихъ дѣйствіе у нѣкоторыхъ галоидовъ обнаруживается ясно на кислородныхъ соединеніяхъ, считая, что атомъ кислорода замѣщаетъ два атома галоида въ молекулѣ, не мѣняя электролитическихъ особенностей ея компонентовъ. Но у атома фтора эти пункты не обладаютъ достаточной энергіей, для того чтобы образовать хотя бы временную молекулу, а потому и кажется, что онъ совершенно лишенъ такого рода пунктовъ сдѣленія.

Чему же удивляться послѣ этого, что у послѣдняго элемента въ нашемъ рядѣ—неона—и его металлоидныхъ аналоговъ—аргона, криптона, ксенона—гдѣ число пунктовъ давняго рода должно достигать своей крайней величины—восьми,—энергія каждого пункта уже свелась къ нулю, и неонъ съ его аналогами намъ кажутся безвалентными? Рамзай былъ правъ, помѣстивъ эти элементы въ восьмой типъ періодической системы, гдѣ у металлическихъ представителей чередующихся съ ними рядовъ—рутенія и осмія—дѣйствительно можно прослѣдить восьмивалетность на кислородныхъ соединеніяхъ.

По стереохимическимъ соображеніямъ всѣ указанія здѣсь пункты сдѣленія атомовъ должны быть распределены у нихъ раздѣльно и даже ориентированы по различнымъ направленіямъ. Такъ у углерода ихъ дѣйствіе направляется по четыремъ угламъ описаннаго тетраэдра, или, если хотите, они какъ бы лежатъ на сръзывающихъ эти углы площадкахъ. Всѣ они обладаютъ электроположительными свойствами, вслѣдствіе чего я и обозначилъ ихъ

точками, замѣняющими для ясности транскрипціи знаки  $+$ . Благодаря своимъ электроположительнымъ свойствамъ, каждый изъ этихъ пунктовъ атома,—представляемаго въ видѣ чрезвычайно твердаго тѣльца,—притягиваетъ къ себѣ по отрицательному электрону, т. е. катионизируется. Въ этомъ главная характеристика только что описанныхъ пунктовъ атомнаго сѣвленія.

Но кромѣ такихъ пунктовъ у атомовъ обнаруживаются и другіе, которые никакъ нельзя смѣшивать съ этими; они физически антиномичны съ ними, такъ какъ обнаруживаютъ электроотрицательныя свойства и потому не катионизируются, а наоборотъ, анионизируются, при электролизѣ и въ растворахъ. Ихъ дѣйствіе обнаруживается съ особенной силой у галогидовъ въ стремленіи привлечь щелочные металлы или замѣщающій ихъ водородъ. Они возрастаютъ въ періодической системѣ въ обратномъ направленіи съ первыми. Прибавимъ ихъ въ видѣ черточекъ (т. е. значковъ *минусъ*) къ уже написанной нами строку элементовъ перваго періода и тогда получимъ всю строку въ такомъ окончательномъ видѣ:



Здѣсь у атома неона и всѣхъ его аналоговъ мы видимъ полное отсутствіе этого рода пунктовъ сѣвленія, у фтора и его аналоговъ—одинъ, у кислорода съ его аналогами—два и т. д. И въ этомъ случаѣ, припоминая водородистыя соединенія, мы ясно видимъ, что энергія *каждаго отдельнаго пункта ослабѣваетъ по мѣрѣ возрастанія ихъ числа при атомѣ*. Но здѣсь ея убывъ еще болѣе рѣзка, чѣмъ у предыдущихъ пунктовъ сѣвленія.

Уже въ четвертомъ типѣ, у нижнихъ аналоговъ углерода, она не въ силахъ удержать ни одного атома щелочного металла, а водородъ удерживается прочно и въ полной мѣрѣ только углеродомъ, да и то совершенно своеобразнымъ способомъ, такъ какъ углеводороды не электролитичны, и за немногими исключеніями, вроде ацетилена, не ионизируются.

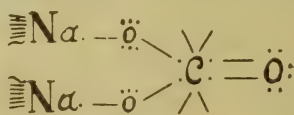
Далѣе же, къ лѣвому концу строки, у бора, берилія и литія, мы видимъ лишь намеки на водородистыя соединенія, электролитическія свойства которыхъ, а слѣдовательно и способъ соединенія тѣми или другими пунктами сѣвленія еще не достаточно обнаружены. Но думать *a priori*, что электроотрицательные пункты сѣвленія у атомовъ этихъ элементовъ совершенно отсутствуютъ,

мы не имѣемъ никакого права, такъ какъ они прямо указываются экстраполированіемъ свойствъ праваго конца строки, а отсутствіе внѣшняго ихъ дѣйствія достаточно объясняется уже указаннымъ нами фактомъ ослабѣванія энергіи cadaго отдѣльнаго пункта сѣпленія у атомовъ по мѣрѣ увеличенія у нихъ числа однородныхъ пунктовъ.

Значить, мы имѣемъ право назвать все элементы, входящія, въ полные періоды системы Менделѣева суммарно восьмивалентными. Сумма обоого рода пунктовъ при каждомъ изъ атомовъ полныхъ рядовъ равна восьми.

Только одинъ водородъ, не вмѣщающійся въ полные періоды системы и составляющій, вмѣстѣ съ геліемъ, какъ бы надбавку надъ ними, показываетъ все признаки суммарно двувалентнаго элемента, такъ какъ обладаетъ однимъ катионизирующимся и, повидимому, однимъ анионизирующимся пунктомъ сѣпленія. Первымъ онъ реагируетъ въ своихъ галоидныхъ и кислородныхъ соединеніяхъ, а вторымъ, повидимому, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, гдѣ водородъ самъ замѣщаетъ галоидъ въ молекулѣ безъ перемѣны электролитическихъ особенностей ея компонентовъ. Ему, дѣйствительно, нѣтъ мѣста въ періодической системѣ минеральныхъ элементовъ. Помѣщать его въ группѣ щелочныхъ металловъ, какъ дѣлали ранѣе, нельзя въ настоящее время, такъ какъ въ твердомъ видѣ онъ обнаружилъ все свойства металлоида, а перенести въ галоиды тоже нѣтъ никакихъ основаній, такъ какъ онъ обыкновенно реагируетъ, какъ металлъ.

Все эти соображенія возникли у меня, какъ я уже сказалъ, много лѣтъ назадъ, и тогда же у меня явилась мысль, что кристаллизационная вода, относительно количества которой не было обнаружено до сихъ поръ никакихъ закономерностей, должна привлекаться указанными здѣсь дополнительными пунктами сѣпленія. Я взялъ нормально оводненную соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и, на основаніи выше приведенныхъ символовъ, построилъ для нея такую структурную схему

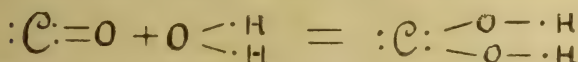


Здѣсь у двухъ атомовъ натрія оказались ненасыщенными 14 анионизирующихся пунктовъ сѣпленія, а у углерода 4. Въ суммѣ же 18 анионизирующихся пунктовъ.

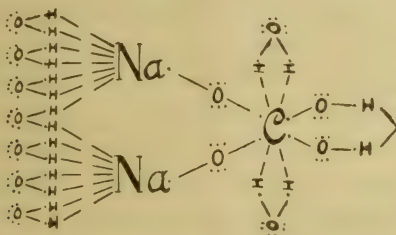
Но это тѣ самые пункты, которыми химическіе элементы праваго конца періодовъ привлекаютъ водородъ. Слѣдовательно и здѣсь



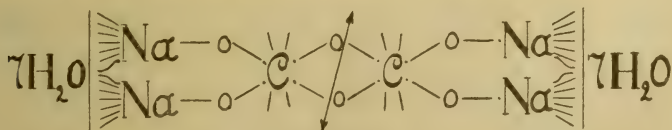
кристаллизаціонная вода должна быть привлечена къ нимъ своимъ водородомъ, по одному атому водорода на каждый пунктъ сѣщенія. Значитъ, на оводненіе указанныхъ здѣсь 18 пунктовъ пойдутъ 9 молекулъ воды, содержація въ себѣ 18 атомовъ водорода, а десятый пай воды по обычной теоріи гидратациі долженъ пойти на гидроксילированіе ангидриднаго кислорода по схемѣ.



Въ результатъ въ нормально оводненной содѣ обнаружилось какъ разъ то самое количество воды, которое предусматрѣла для нея теорія. Строеніе ея должно быть съ новой точки зрѣнія представлено такъ:



Но этимъ дѣло не кончилось. Та же самая сода изъ пересыщенныхъ растворовъ, при температурѣ ниже  $+8^{\circ}$ , кристаллизуется только съ 7 паями воды. Это, очевидно, случай неполнаго оводненія подобно тому, какъ въ обычной химіи мы имѣемъ многочисленныя примѣры всевозможныхъ недоокисей и неполновалентныхъ соединений. Здѣсь остались оводненными, очевидно, только два атома натрія, вся остальная вода выпала и двѣ молекулы соды полимеризовались черезъ ангидридовый кислородъ въ одну, по схемѣ:



Но куда же могли пойти 4 анионизирующіеся (—)пункта сѣщенія у каждаго атома углерода, послѣ отпаденія отъ нихъ воды? Очевидно, на сѣщеніе другъ съ другомъ двухъ или болѣе такихъ молекулъ путемъ полимеризациі въ нихъ углерода посредствомъ

этихъ избыточныхъ пунктовъ сѣвленія. Въ результатъ мы получаемъ представленіе объ образованіи первичныхъ кристалловъ соды изъ ея отдѣльныхъ молекулъ. На это же должны пойти и остаточные пункты сѣвленія кислорода: онъ долженъ такъ сказать дублироваться посредствомъ нихъ съ соответствующими кислородными атомами другихъ такихъ же комплексовъ, стройно налегающихъ другъ на друга.

Вотъ почему шесть избыточныхъ пунктовъ сѣвленія у кислорода никогда не оводняются въ кристаллахъ. Замѣтимъ кстати, что ихъ притягательное дѣйствіе должно быть чрезвычайно слабо въ сравненіи съ молекуло-образующими силами: за исключеніемъ, можетъ быть, озона, да нѣкоторыхъ непрочныхъ органическихъ соединеній, кислородъ никогда не реагируетъ ими.

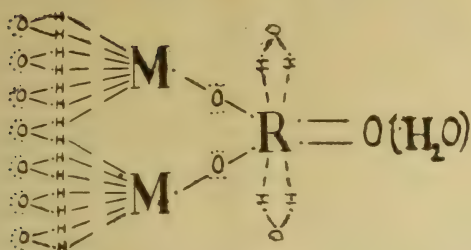
Такимъ образомъ примѣръ соды не только подтвердилъ теорію, но указалъ и на новое обстоятельство. *Если въ кристаллахъ, какъ у  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается не полное оводненіе, то вода обязательно выпадаетъ не одиночными молекулами и не какъ попало, а сразу, по цѣлымъ однороднымъ группамъ.* Въ данномъ случаѣ обезводился цѣликомъ весь углеродъ, а натрій цѣликомъ остался оводненнымъ. Это показываетъ, что при оводненіи того же элемента всѣ его однородные пункты сѣвленія обладаютъ той же самой энергіей. Но у различныхъ элементовъ, или у того же самаго, но при различныхъ условіяхъ кристаллизаціи, эта энергія можетъ быть различна.

Значитъ, если при данныхъ условіяхъ одинъ изъ группы однородныхъ пунктовъ сѣвленія у какого либо атома въ силахъ удержать свою воду, то ее удержать и всѣ остальные, а если нѣтъ, вода отпадетъ отъ всѣхъ. Это обстоятельство съ самаго начала сильно облегчило мнѣ изслѣдованіе, такъ какъ, получивъ подтвержденіе своихъ выводовъ на первомъ же наудачу взятомъ примѣрѣ соды, я сейчасъ же принялся за изученіе всѣхъ остальныхъ случаевъ.

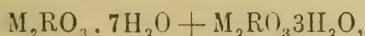
Съ этой цѣлью мною были рассмотрѣны всѣ обычные, какъ минеральныя, такъ и органическія соединенія (неменѣе 2000 примѣровъ), и во всѣхъ ихъ за исключеніемъ восьми характерныхъ случаевъ переоводненія, соответствующихъ перекисямъ обычной химіи, теорія дала совершенно вѣрные результаты. Я не буду обременять здѣсь изложенія массой примѣровъ и деталей, требующихъ спеціальной книги, но покажу лишь на различныхъ типахъ кислородныхъ солей, какъ удобно указывается этой теоріей ихъ нормальное

или парціальное оводненіе по родственнымъ группамъ. Всѣхъ ихъ можно подвести подъ слѣдующіе девять типовъ.

Типъ I.



Здѣсь металлъ М одновалентенъ, а металлоидъ R, въ ангидридѣ, четырехвалентенъ, что и показано при нихъ точками. Сюда принадлежатъ уже рассмотрѣнная нами сода, оловянно-натровая соль  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , сѣрнисто натровая  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и др. При нормальномъ оводненіи въ нихъ всегда будетъ 10 паевъ кристаллизаціонной воды, а при не полномъ—прежде всего 7 паевъ при металлѣ М. Но, очевидно, что, измѣняя условія кристаллизаціи, можно получить и наоборотъ—полное обезвоженіе металла М съ сохраненіемъ воды при ангидридѣ, т. е. съ 3 паями воды. Затѣмъ можетъ выпасть вода изъ дополнительныхъ связей при металлоидѣ R, и останется только пай воды при ангидридномъ кислородѣ или наоборотъ. При исключительныхъ же условіяхъ образованія, можно получить и комбинаціи ихъ между собою вродѣ, напри- мѣръ, молекулъ

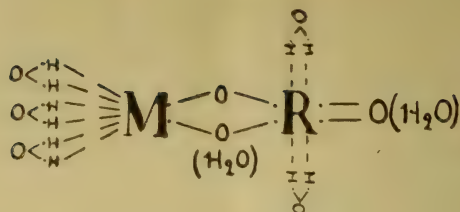


которыя легко принять за  $\text{M}_4\text{RO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Но такіе случаи чрезвычайно рѣдки.

То обстоятельство, что къ этому же типу оказалась принадле- жащей и сѣрнисто-натровая соль, гдѣ у сѣры ненасыщены два катионизирующіеся и два анионизирующіеся пункта сдѣленія, по- казываетъ, что къ оводненію способны оба рода пунктовъ по тѣмъ же самымъ правиламъ: на каждую пару пунктовъ приходится одна молекула воды.

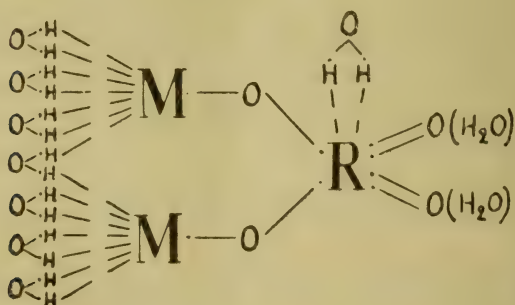


Типъ II.



Здѣсь теоретически могло бы быть 7 паевъ воды, изъ которыхъ два, собственно говоря, не кристаллизаціонные, а только гидроксигируютъ кислородъ двойныхъ связей первоначальной молекулы. Но, къ сожалѣнію, всѣ соли этого типа нерастворимы въ водѣ, а потому извѣстны лишь въ безводномъ видѣ или съ начальными степенями оводненія отъ гигроскопически проникшей воды. Однако мы можемъ теперь предсказать, что, если-бъ когда-нибудь ихъ удалось растворить въ какой-либо жидкости и откристаллизовать въ ней, то они привлекли бы изъ нея кристаллизаціоннымъ способомъ какъ разъ такое количество молекулъ, какое опредѣляется теоріей. Къ этому типу принадлежать, напримѣръ, магнезитъ  $Mg_2CO_3$ , сѣрнисто-цинковая соль  $ZnSO_3$  и т. д.

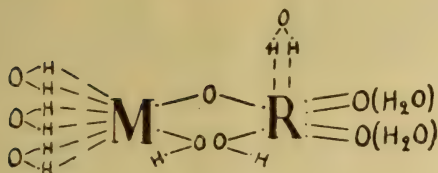
Типъ III.



Здѣсь изъ десяти паевъ воды два приходятся на гидроксигированіе атомовъ ангидриднаго кислорода и потому не принадлежать въ дѣйствительности къ кристаллизаціонной водѣ. Сюда относятся: сѣрнонатровая соль  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ; селено-натровая  $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ , хромово-натровая  $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$  и др. Всѣ эти соли можно получить

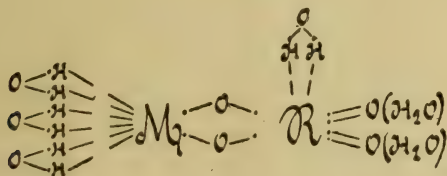
изъ пересыщенныхъ растворовъ и съ 7 паями воды, т. е. только съ оводненіемъ одного натрія, или, выражаясь въ общемъ видѣ, только двухъ атомовъ М на нашей схемѣ.

Типъ IV.



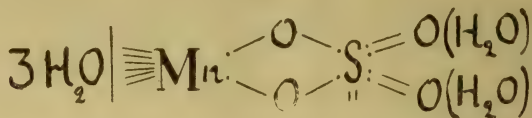
Здѣсь, изъ 7 паявъ воды, три не принадлежатъ къ истинно-кристаллизаціонной, а только къ гидроксилирующей водѣ. Металлъ М здѣсь двувалентенъ, а металлоидъ R шестивалентенъ. Сюда принадлежатъ многочисленныя соли, кристаллизующіяся въ моноклиноэдрической системѣ: сѣрно-магнезiальная  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; хромово-магнезiальная  $MgCrO_4 \cdot 7H_2O$ ; желѣзный купоросъ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; кобальтово-сѣрная соль  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ; марганцево-сѣрная  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  и т. д. и т. д.

Уже простой взглядъ на схему этого типа показываетъ, что въ немъ долженъ очень слабо держаться тотъ пай воды, который размыкаетъ вторую связь между металломъ М и металлоидомъ R. Другими словами: теорія прямо подсказываетъ намъ большую вѣроятность образованія кристалловъ только съ шестью паями воды по схемѣ



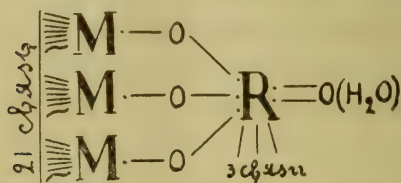
И дѣйствительно, наблюденіе въполнѣ оправдываетъ это предположеніе. Стоять только нѣсколько повысить температуру кристаллизаціи, и указанный пай воды, сейчасъ же отрывается. Происходятъ моноклиноэдрическіе кристаллы другого вида и какъ разъ

съ шестью паями воды. Точно также можемъ получить и всѣ другіе случаи неполнаго оводненія вслѣдствіе выпаденія воды по цѣлымъ родственнымъ группамъ. Такъ сѣрно-марганцевая соль при 20° кристаллизуется съ пятью паями воды по схемѣ

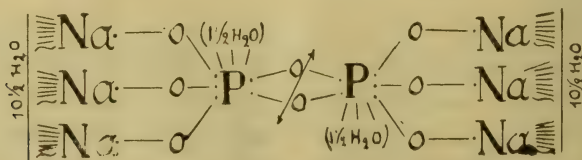


а изъ кипящаго раствора только съ 3H<sub>2</sub>O, оставшимися при атомѣ марганца.

# Типъ V.



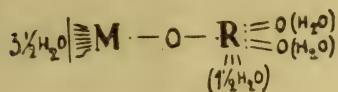
Здѣсь металлъ М одновалентенъ, а металлоидъ R пятивалентенъ. При нихъ на оводненіе 24 связей пойдетъ 12 молекулъ воды, и одна можетъ еще пойти на гидроксילированіе ангидриднаго кислорода, т. е. уже не будетъ истинно-кристаллизаціонной водою. На дѣлѣ же ангидридный кислородъ здѣсь совсѣмъ не можетъ гидроксילироваться вслѣдствіе сильно развитаго стремленія пятивалентныхъ металлоидовъ (фосфора, мышьяка и т. д.) полимеризоваться черезъ него. Происходятъ кристаллы только съ 12 паями истинно кристаллизаціонной воды, указываемой теоріей на нашей схемѣ. Такова, напримѣръ, фосфорно - натровая соль 2Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, гдѣ двѣ молекулы соединились между собой черезъ ангидридный кислородъ симметричнымъ образомъ:





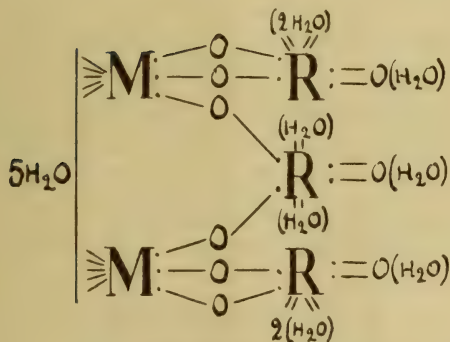
Такимъ образомъ и въ этомъ типѣ мы получили то самое количество нормальной кристаллизаціонной воды, которое указала для него теорія.

# Типъ VI.



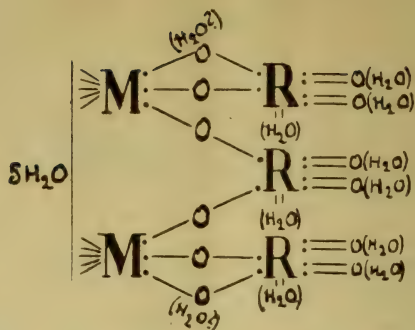
Этотъ типъ прямо происходитъ изъ предыдущаго, при удаленіи изъ него одного пая окисла  $M_2O$ . Здѣсь для кристаллизаціонной воды 7 связей у металла  $M$  и 3 у металлоида  $R$ . Они способны привлечь 5 молекулъ воды, да еще двѣ молекулы могутъ гидроксировать атомы ангидриднаго кислорода, если металлоидъ  $R$  не склоненъ къ полимеризованію черезъ нихъ. Таковъ, напримѣръ, азотъ, и потому, дѣйствительно, его натровая соль, селитра  $NaNO_2$ .  $7H_2O$ , кристаллизуется какъ разъ съ этимъ количествомъ воды.

# Типъ VII.

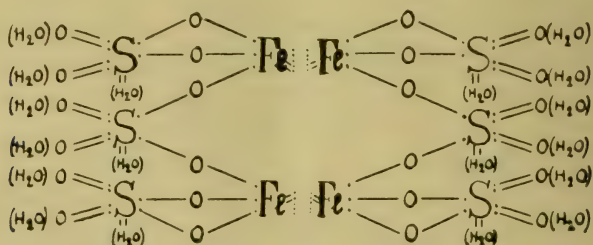


Здѣсь металлъ  $M$  трехвалентенъ, а металлоидъ  $R$  четырехвалентный. Въ этомъ типѣ мы видимъ 22 связи для кристаллизаціонной воды. Но такъ какъ принадлежащія сюда соли совсѣмъ не растворимы, то и вода можетъ присоединяться къ нимъ только въ самыхъ начальныхъ количествахъ отъ гигроскопическаго дѣйствія.

Типъ VIII.

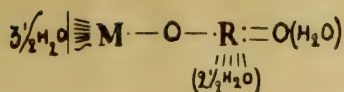


Здѣсь металлъ М трехвалентенъ, а металлоидъ шестивалентенъ. Истинной кристаллизационной воды здѣсь можетъ быть 8 паевъ. Но такъ какъ трехвалентные металлы сильно склонны къ полимеризаціи и къ замыканію съ кислородомъ на двѣ связи, то мы здѣсь можемъ ожидать не болѣе 9 молекулъ воды, отъ гидрокселированія 6 паевъ ангидриднаго кислорода и оводненія трехъ паръ избыточныхъ пунктовъ сѣвленія у трехъ атомовъ металлоида R. Это количество мы и находимъ у минерала кокимбита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , тогда какъ сѣрно-алюминіевая соль, на холоду кристал-



лизуется съ переоводненіемъ. Вслѣдствіе своихъ сильно кислотныхъ свойствъ и извѣстной жадности сѣрной кислоты къ водѣ, она вмѣсто 9  $\text{H}_2\text{O}$  привлекла здѣсь 27  $\text{H}_2\text{O}$  т. е. по три молекулы на каждую двойную связь. Но это аномальное соединеніе, дѣйствующее на металлы, какъ свободная сѣрная кислота, мгновенно плавится въ своей кристаллизационной водѣ при самомъ незначительномъ повышеніи температуры. Это нѣчто вродѣ криогидрата—смѣси льда и соли.

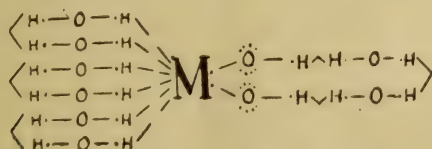
Типъ IX.



Здѣсь металлъ М одновалентенъ, а металлоидъ R трехвалентенъ. Истинно-кристаллизаціонной воды здѣсь можетъ быть 6 паевъ на 12 связей. Но вслѣдствіе уже упомянутой склонности трехвалентныхъ элементовъ къ полимеризаціи и здѣсь едва ли можно ожидать вполне оводненныхъ случаевъ. Вѣроятно же всего получить кристаллы съ  $3\frac{1}{2}$  паями воды на семь связей при металлѣ М, или съ  $4\frac{1}{2}$ , если присоединить сюда еще гидроксильное ангидридное кислорода при R. И дѣйствительно у обычной буры находятъ около 4 паевъ воды, а остальные соли этого рѣдкаго типа изслѣдованы очень мало въ кристаллизаціонномъ отношеніи.

Такимъ образомъ всѣ типы кислородныхъ солей оправдали теорію. Я не хочу обременять здѣсь моего изложенія всевозможными другими случаями, прибавлю только еще разъ, что я вездѣ получалъ удовлетворительные результаты за исключеніемъ восьми или около того случаевъ, которые показали возможность переоводненія, аналогичнаго перекисямъ. Существованіе и самая степень переоводненія предусматривается, впрочемъ, и теоріей. Дѣйствительно, въ случаѣ особенной жадности къ водѣ, какъ это бываетъ у щелочныхъ и кислотныхъ соединений, она можетъ присоединяться къ нимъ и въ двойномъ количествѣ, однимъ изъ своихъ атомовъ водорода вмѣсто обоихъ.

Таковы, напримѣръ, кристаллы рѣдкаго стронція  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  и рѣдкаго барія  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  соответственно структурѣ

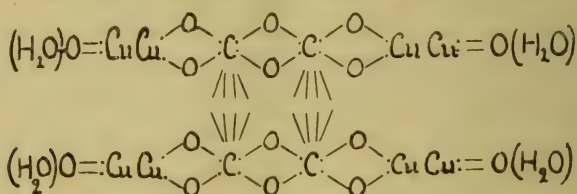


Но всѣ подобнаго рода рѣдкія соединенія настолько не прочны, что быстро теряютъ свою кристаллизаціонную воду вывѣтриваніемъ

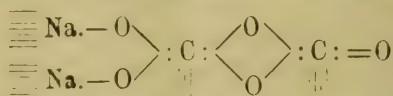


или распливаются въ ней. Они дѣлають только дополненіе къ теоріи, а не нарушаютъ ее.

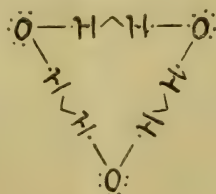
Теперь мнѣ остается сказать нѣсколько словъ о многоосновныхъ или многокислотныхъ соляхъ, такъ какъ теорія дополнительныхъ пунктовъ сѣвленія объясняетъ и ихъ. Мы видѣли, что, при выпаденіи воды изъ двухъ однородныхъ атомовъ, они дублируются между собою черезъ всѣ свои дополнительные, пункты сѣвленія. Такимъ образомъ, если мы возьмемъ, напримѣръ малахитъ  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то сейчасъ же получимъ для него въ виду суммарной восьмивалентности мѣди, такую структуру



Совершенно такимъ же образомъ получимъ и всѣ остальные многоосновныя соли, тогда какъ многоангидриды объясняются обычнымъ способомъ: связью молекулъ черезъ ангидридный кислородъ, какъ, напримѣръ, у двууглекислаго натра  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}_2$ :

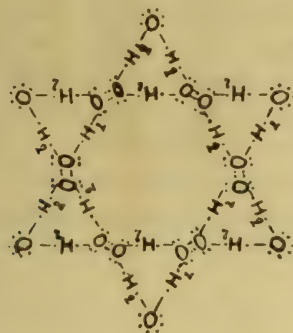


Отсюда прямой переходъ и къ объясненію первичныхъ зародышей у кристалловъ. Возьмемъ самый простой примѣръ, воду  $\text{H}_2\text{O}$ . Есть указанія, что ея молекулы склонны полимеризоваться по три вмѣстѣ, дублируя свой водородъ.



Такимъ образомъ складается нѣчто вродѣ треугольничковъ, на концахъ которыхъ у кислорода имѣются 6 избыточныхъ пунктовъ сѣвленія. При замерзаніи, эти пункты стремятся притянуть къ

себѣ другіе такіе же комплексы, дублируя съ собою ихъ кислородъ. Очевидно, что шесть такихъ тригональныхъ молекулъ удобнѣе всего будутъ складываться въ правильныя звѣздчатыя фигуры, напоминающія по вѣнжности мелкія снѣжинки. У каждой



такой звѣздочки сохранились въ свою очередь избыточные пункты сдѣленія кислорода, а потому, понятно, къ нимъ могутъ примкнуть еще 6 такихъ звѣздочекъ, образуя болѣе крупную звѣздчатую фигуру. Аналогичное присоединеніе можетъ продолжаться безпредѣльно. При его правильномъ ходѣ, всегда будетъ сохраняться гексагональная форма пластинокъ. Если бы всѣ шесть пунктовъ сдѣленія кислорода замыкались въ этой самой плоскости, то мы получили бы для льда наслоеніе тонкихъ пластинокъ въ видѣ слюдяныхъ. Но этого, очевидно, нѣтъ. Самый фактъ почти одинаковой трудности раскалыванія ледяныхъ призмочекъ по разнымъ направленіямъ говоритъ, что три пары этихъ пунктовъ сдѣленія у кислорода ориентированы по тремъ осямъ пространства. На нашей символической графикѣ мы должны два изъ нихъ представить ориентированными перпендикулярно отъ плоскости чертежа въ одну сторону и два въ другую, противоположную. Такія элементарныя пластинки льда плотно сдѣплятся между собою, и мы получимъ для него возможность образованія гексагональныхъ призмъ и пирамидъ, а также и ихъ комбинацій.

Самое образованіе кристалла въ жидкости мы должны представлять себѣ, какъ борьбу этихъ синтезирующихъ силъ съ размывающими силами растворителя. Когда послѣднія силы преобладаютъ, кристаллъ растворяется; когда сильно преобладаютъ первыя, онъ образуется спѣшно въ неправильныхъ, или аморфныхъ формахъ путемъ беспорядочнаго нагроможденія первичныхъ кристалликовъ.

Но когда синтезирующія силы лишь слегка преобладаютъ надъ размывающими, тогда получаютъ возможность развиваться правильные кристаллы, потому что всякая неправильно приставшая молекула окажется вмѣстѣ съ тѣмъ приставшей слишкомъ слабо: растворитель снова отмоетъ ее здѣсь произойдетъ тоже самое, что мы видимъ у кучь снѣга около угловъ зданій, гдѣ различныя теченія воздуха придаютъ имъ формы многогранныхъ пирамидъ. Всякая неловко легшая снѣжинка сейчасъ же сбрасывается теченьями воздуха, и остаются лишь тѣ, которыя легли въ положеніи наибольшаго сопротивленія.

И такъ, тѣ же самыя силы, которыя обусловливаютъ химическія свойства элементовъ, обусловливаютъ и формы ихъ кристаллизаціи. Здѣсь физика и химія сливаются вмѣстѣ.

## L'eau de cristallisation.

Par M. Nicolas Morozov.

L'auteur remarque que dans chaque ligne du système périodique de Mendelejev les éléments se suivent dans l'ordre conforme à l'accroissement du nombre des points de leur attraction aux haloides et en même temps dans l'ordre décroissant par rapport au nombre de leurs points d'attraction aux particules électropositives. D'après la théorie de l'auteur ce dernier nombre détermine la quantité des particules de l'eau de cristallisation dans les cristaux des sels. La théorie se trouve confirmée par beaucoup d'exemples, subdivisés par l'auteur en neuf types (voir pp. 486--492). Les cas du nombre incomplet des particules de l'eau de cristallisation sont traités par l'auteur comme polymérisation des particules cristallisées, qui se combinent par les points d'attraction restés libres. Cette théorie conduit l'auteur à une illustration de la forme et des qualités physiques des cristaux de glace par les méthodes stéréochimique.

Résumé par M. W. Lermantov.



# ЖУРНАЛЪ

## ОПЕЧАТКИ И ПОПРАВКИ.

Стр.	Строка.	Напечатано.	Должно быть.
<b>Отдѣлъ первый.</b>			
✓ 385	2 снизу	сдѣлалъ	сдѣланъ
✓ 394	3 »	généraux	généraux
<b>Отдѣлъ второй.</b>			
✓ 16	1 снизу	Lommel	Lämmel
✓ 66	1 »	l. p.	l. c. p. 575.
✓ 89	11 сверху	Б.	В.
✓ 94	21 »	искры	искры въ 50 мт. длиною
✓ 124	5 »	Фесседень	Фессенденъ.
✓ 127	10 »	p/λ	p
✓ 143	13 снизу	давно	дивно
✓ 144	11 »	$\frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$	$\frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ )
✓ 144	10 »	). Планкъ	) Планкъ

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія В. О. Киршбаума, д. М-ва Финанс., на Дворц. площ.

1907.

Но когда синтезирующія силы лишь слегка преобладают надъ размывающими, тогда получаютъ возможность развиваться правильные кристаллы, потому что всякая неправильно приставшая молекула окажется вмѣстѣ съ тѣмъ приставшей слишкомъ слабо: растворитель снова отмоетъ ее здѣсь произойдетъ тоже самое, что

physiques des cristaux de glace par les méthodes spectroscopiques.

Résumé par *M. W. Lermantov.*

---

ЖУРНАЛЪ  
РУССКАГО  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Томъ XXXVIII.

---

ФИЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ

изданъ подѣ редакцію

В. К. ЛЕБЕДИНСКАГО.

Корректуру держалъ К. К. Баумгартъ.

---

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія В. О. Киршбаума, д. М-ва Финанс., на Дворц. площ.

1907.





## ЧАСТЬ ФИЗИЧЕСКАЯ

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

XXXVIII тома.

Знакъ (I) означаетъ страницы I-го отдѣла; цифры безъ этого знака означаютъ страницы II-го отдѣла.

**Атомный объемъ**, Д. Рожанскаго, 7.  
**Абсолютное измѣреніе силы звука, сравненіе двухъ методовъ**, В. Д. Зернова, 410, (1).  
**Альфа-лучи**, А. А. Шапошникова, 49.

**Баллистическая теорія искрового разряда**, Ф. Н. Шведова, 365, (1).

**Баумгартъ, К. К.**, Новый масляный насосъ системы Сименсъ-Шукерта, 32;

— **Электронная теорія, какъ унитарная**, 230, (1); 67;

— **Демонстрація давленія звуковыхъ волнъ**, 112.

**Бейльштейнъ, Ф. Ф.** † 413, (1).

**Визюкинъ, Д.** Диффузія газовъ черезъ металлы, 109.

**Больцманъ, Л.** † 420, (1).

**Булгаковъ, Н. А.** Изученіе колебательнаго разряда конденсатора при помощи гальванометра, 33, (1).

**Булгаковъ Н. А. и Н. А. Смирновъ**, Измѣреніе электроемкости при помощи прерывистаго тока, 46, (1).

**Вейнбергъ, Б. П.** Вліяніе температуры на внутреннее треніе твердыхъ тѣлъ, 122, (1);

— **О внутреннемъ треніи льда**, 186, (1); 250, (1); 289, (1); 329, (1);

— **О теоретической возможности существованія жидкихъ кристалловъ**, 421, (1);

— **Біографическія свѣдѣнія о скончавшихся В. И. Воробьевѣ, А. Н. Карно-жицкомъ и А. Г. Геричѣ**, 423, (1).

**Воробьевъ, В. И.**, † 423, (1).

**Выпрямители, электролитическіе**, А. Рубана, 26.

**Ганскій, А. П.**, Полное солнечное затменіе 30 (17) авг. 1905 г. въ Испаніи, 66, (1).

**Гезехусъ, Н. А.**, Рѣчи, посвященныя памяти А. С. Попова, 59, (1);

— **Кюри**, 225, (1); **П. Друде и Л. Больцмана**, 420, (1);

— **Слово въ память Франклина: Франклинъ, какъ ученый и какъ общественный дѣятель**, 230, (1); 54;

— **О термоэлектричествѣ**, 422, (1).

**Гезехусъ, Н. А. и Георгіевскій, Н. Н.**; **Демонстрація опытовъ, относящихся къ работамъ Франклина**, 230, (1).

**Гельвихъ, П. А.** О неоднобразіи тепловаго состоянія, 225, (1).

**Георгіевскій, Н. Н. и Гезехусъ, Н. А.** **Демонстрація опытовъ, относящихся къ работамъ Франклина**, 230, (1).

**Геричъ, А. Г.** †, 423, (1).

- Гершуль, А. Л. Къ изложенію теоріи электродвигателя, 227, (1);  
 — Приѣмъ обработки стекла, 228, (1).  
 Гиммельманъ, А. Н. и Хволсонъ, О. Д. Демонстрація стоячихъ звуковыхъ волнъ при помощи трубы Рубенса, 122, (1).  
 Голицинскій, В. И. О перегонкѣ металловъ, 35.  
 Горѣлка съ пламенемъ ацетилена въ кислородѣ, Д. С. Рождественскаго, 48.  
 Давленіе звуковыхъ волнъ, К. Баумгарта, 112.  
 Давленіе свѣта, А. И. Тудоровскаго, 38.  
 Движеніе тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи, Н. П. Мышкина, 149, (1); 232, (1);  
 — Замѣтка по поводу статьи Н. П. Мышкина, П. Н. Лебедева, 395, (1).  
 Двѣ искры и ихъ теорія, В. К. Лебединскаго, 89.  
 Декрементъ излученія, практическій методъ его измѣренія, В. К. Лебединскаго, 141.  
 Демонстрація ртутной лампы Цейсса В. С. Игнатовскимъ, 681, (1);  
 — стоячихъ звуковыхъ волнъ при помощи трубы Рубенса О. Д. Хвольсономъ и А. Н. Гиммельманомъ, 122, (1);  
 — объемомѣра Н. А. Доброхотовымъ, 227 (1);  
 — нѣкоторыхъ приѣмовъ обработки стекла А. Л. Гершуномъ, 228, (1);  
 — опытовъ, относящихся къ работамъ Франклина, Н. А. Гезехусомъ и Н. Н. Георгіевскимъ, 230, (1);  
 — давленія звуковыхъ волнъ, К. Баумгарта, 112;  
 — течестіи вара, новая форма опыта, Н. А. Орлова, 425, (1).  
 — новаго калориметра Н. А. Гезехусомъ.  
 Динникъ, А. Н., Формула Герца и ея опытная провѣрка, 242, (1).  
 Диффузія газовъ черезъ металлы, Д. Близюкина, 109.  
 Добашъ, А. А. Жидкіе кристаллы, 156.  
 Доброхотовъ, А. Н. Новый объемомѣръ, 227, (1).  
 Друде, П., †, 420, (1). 423, 424, (1).  
 Доницъ, Н. Н. Солнечное затменіе, 30 (17) авг. 1905. 125, (1);  
 — Объ изслѣдованіи хромосферныхъ слоевъ Н и Са на обсерваторіи Іеркеса, 233, (1).  
 Егоровъ, Н. Г. Поляриметрическія и электрическія изслѣдованія въ полосѣ полного солнечнаго затменія, 66, (1);  
 Жидкіе кристаллы, о теоретической возможности ихъ существованія, Б. П. Вейнберга, 421, (1);  
 — А. А. Добаша, 156;  
 Жидкій воздухъ, новая машина для добыванія, Д. А. Рожанскаго, 30.  
 Замѣтка по поводу статьи Н. П. Мышкина: «Движеніе тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи», П. Н. Лебедева, 395, (1).  
 Звуковыя волны, стоячія, демонстрація при помощи трубы Рубенса, 122, (1).  
 Зерновъ, В. Д., Сравненіе методовъ абсолютнаго измѣренія силы звука, 410, (1).  
 Зубаревъ, Б. И., нѣсколько словъ о дѣятельности Александра Степановича Попова въ Электротехническомъ Институтѣ, 23, (1); 60 (1).  
 Игнатовскій, В. С., демонстрація ртутной лампы Цейсса, 18, (1);  
 — воспоминанія о проф. Друде, 420, (1).  
 Индриксонъ, Ѳ. Н. Образованіе радія изъ урана, 104.  
 Калориметръ, демонстрація новаго калориметра, Н. А. Гезехуса.  
 Каневскій, Б. И. Изслѣдованіе сухого элемента Геллезена, 283, (1).  
 Карножицкій, А. Н., †, 423, (1).  
 Ковалевъ, П. А. О параллельной работѣ трансформаторовъ, 237, (1).  
 Колли, А. Р. О расположеніяхъ метода волнъ въ проволокахъ для цѣлей изслѣдованія дисперсіи въ электрическомъ спектрѣ жидкостей, и объ измѣреніи электрическаго показателя преломленія жидкостей, 431, (1).  
 Кордышъ, Л. І. Полосатые спектры, 96, (1);  
 — О закономерностяхъ въ строеніи полосатыхъ спектровъ, 145.  
 Кристаллизационная вода, Н. А. Морозова, 480, (1).  
 Курбатовъ, В. Я., О критической температурѣ, 81;  
 — Современное положеніе фотохиміи, 161.  
 Кюри, П., †, 225, (1), 230, (1), 231, (1), 420, (1).  
 Лебедевъ, П. Н., По поводу статьи проф. Н. П. Мышкина: «Движеніе тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи», 395, (1).  
 Лебединскій, В. К. Сопротивленіе электрической искры, 21;  
 — В. Франклинъ, какъ изслѣдователь электрическихъ явленій, 230, (1);



- Двѣ искры и ихъ теорія, 89;
- Резонансъ, 95;
- Практическій методъ измѣренія декремента излученія, 141.
- Лермантовъ, В. В. Alexandre Stepanovič Rorov, 31, (1);
- Объ опредѣленіи твердости тѣлъ, 82, (1);
- Современное состояніе вопроса объ опредѣленіи твердости тѣлъ, 17.
- Лучеиспусканіе, лекція по его теоріи, проф. М. Планка, рецензія О. Д. Хвольсона, 142.

Магнитное поле, движеніе магнитной жидкости въ немъ, В. В. Николаева, 65, (1);

- Движеніе парамагнитнаго тѣла въ немъ, В. В. Николаева, 225, (1); 229, (1).

Майзель, С. О. Ученіе о характеристикахъ и вольтова дуга, 129.

Методъ волнъ въ проволокахъ для изслѣдованія дисперсіи въ электрическомъ спектрѣ жидкостей и объ измѣреніи электрическаго показателя преломленія жидкостей, А. Р. Колли, 431, (1).

Миткевичъ, В. Ф. Электроды-зонды для электрометрическихъ работъ съ электролитами, 68, (1); 71 (1);

- Къ теоріи флюксметра Грассо, 86, (1); 122, (1);

- Къ вопросу о токахъ релаксаціи, 227, (1).

Мозера лучи, Н. Д. Пильчикова, 123, (1).

Морозовъ, Н. А. Кристаллизационная вода, 480, (1).

Мышкинъ, Н. П. Движеніе тѣла, находящагося въ потокѣ лучистой энергіи, 149, (1); 232 (1).

Насосъ новый масляный системы Сименсъ-Шукертъ, К. Баумгарта, 32.

Неоднообразіе тепловаго состоянія, П. А. Гельвиха, 225, (1).

Неподвижность эфира при движеніи матеріи, Д. С. Рождественскаго, 72.

Николаевъ, В. В. Движенія магнитной жидкости въ магнитномъ полѣ 65 (1);

- Движеніе парамагнитнаго тѣла въ магнитномъ полѣ, 225, (1); 229 (1);

- О явленіи односторонней проводимости.

Нити, похожія на кварцевыя нити по упругимъ свойствамъ, Д. С. Рождественскаго, 80.

Обработка стекла, нѣкоторые приемы, А. Л. Гершуна, 228 (1).

Объемомѣръ, А. Н. Доброхотова, 227, (1).

Односторонняя проводимость, В. В. Николаева.

Орловъ, Н. А. Дѣйствіе радія на параминъ, 122, (1);

- Дѣйствіе радія на легкоплавкія органическія вещества, 236, (1);

- Опытъ, демонстрирующий текучесть вара, 425, (1).

Осадки, теорія Квинке для объясненія различныхъ формъ осадковъ, М. Піотровскаго, 138.

Остаточные лучи, Ив. Щегляева, 1.

Первый законъ термодинамики, о формулировкѣ его, А. А. Саткевича, 397, (1); 421, (1).

Перегонка металловъ, В. И. Голицынскаго, 35.

Петровскій, А. А. Ученая и педагогическая дѣятельность Александра Степановича Попова, 6 (1); 60 (1);

- Измѣреніе количества энергіи, излучаемой отъправительнымъ проводомъ станціи беспроволочнаго телеграфа, 65, (1);

- Электрическія колебанія въ обмоткахъ индукціонной спирали, 468 (1).

Пильчиковъ, Н. Д. О лучахъ Мозера, 123, (1);

- Поляризація неба во время солнечнаго затмѣнія <sup>17</sup>/<sub>30</sub> августа 1905 года 122, (1);

- Спектральная поляризація неба въ Петербургѣ, 124, (1).

Піотровскій, М. О поглощеніи газовъ углемъ, 33;

- Теорія Квинке для объясненія различныхъ формъ осадковъ, 138.

Планкъ, М. Лекціи по теоріи лучеиспусканія, рецензія О. Д. Хвольсона, 142.

Поглощеніе газовъ углемъ, М. Піотровскаго, 33.

Поляризація неба, спектральная въ Петербургѣ, Н. Д. Пильчикова, 124, (1).

Поповъ, Александръ Степановичъ, †, некрологъ Н. А. Смирнова, 1, (1); 60, (1);

- Ученая и литературная дѣятельность А. А. Петровскаго, 6 (1); 60 (1);

- Списокъ трудовъ, 15 (1);

- Дѣятельность по устройству беспроволочнаго телеграфа во флотѣ, И. Г. Энгельмана, 14 (1); 60 (1);

- Дѣятельность въ электротехническомъ институтѣ, 23, (1);

- Списокъ начатыхъ и намѣченныхъ работъ, 29, (1);

- Nécrologue par W. Lermantov, 31, (1);

- Экстренное засѣданіе, посвященное памяти А. С. Попова, 59, (1);

— Премія имени А. С. Попова, 61, (1); 64, (1); 69, (1); 423, (1).

Поящая дуга, къ ея теоріи, Д. А. Рожанскаго, 455, (1).

Премія имени А. С. Попова, 61, (1); 64 (1); 69 (1); 423 (1);

— имени Петрушевскаго, 423, (1).

Радій, дѣйствіе его на парафинъ, Н. А. Орлова, 122, (1);

— дѣйствіе на легкоплавкія органическія вещества, Н. А. Орлова, 236, (1);

— образованіе его изъ урана, О. Н. Индриксона, 104.

Разрядъ, колебательный, изученіе конденсатора при помощи гальванометра, Н. А. Булгакова, 33, (1).

Резонансъ, В. К. Лебединскаго, 95.

Релаксація, къ вопросу о токъ релаксаціи, В. Ф. Миткевича, 227, (1).

Рожанскій, Д. А., Атомный объемъ, 7;

— Новый приборъ для добыванія жидкаго воздуха и для полученія изъ него азота и кислорода, 30;

— Къ теоріи поящей дуги, 455, (1).

Рождественскій, Д. С., Отчетъ интернаціональной конференціи относительно электрическихъ единицъ измѣренія, 33;

— Электролитическое производство тонкихъ металлическихъ нитей, 48;

— Горѣлки съ пламенемъ ацетилена въ кислородѣ, 48;

— Неподвижность эфира при движеніи матеріи, 72;

— О нитяхъ, похожихъ на кварцевыя нити по упругимъ свойствамъ, 80.

Розингъ, Б. Л. О новомъ способѣ опредѣленія коэффициентовъ самоиндукціи, 74, (1).

Ртутныя вольтовы дуги, А. Шалопникова, 10;

— дуга Цейсса, 68, (1).

Рубанъ, А. В. Электролитическіе выпрямители, 26.

Самоиндукція, новый способъ опредѣленія коэффициентовъ, Б. Л. Розинга, 74, (1).

Саткевичъ, А. А. О формулировкѣ перваго закона термодинамики, 397, (1); 421, (1).

Селенъ, коллоидальный, П. И. Холоднаго, 117, (1).

Сжимаемость газовъ, А. Н. Чилаева, 125 (1).

Смирновъ, Н. А., Александръ Степановичъ Поповъ, 1, (1); 60, (1).

Смирновъ, Н. А., и Н. А. Булгаковъ, измѣреніе электроемкости при помощи прерывистаго тока, 46, (1).

Сокольниковъ, Д. М. Современное состояніе телеграфированія безъ проводовъ, 113.

Солнечное затменіе, полное, 30 (17), авг. 1905, докладъ А. И. Ганскаго, 66, (1);

— поляриметрическія и электрометрическія наблюденія въ полосѣ затменія, Н. Г. Егорова, 67, (1);

— поляризація неба во время затменія, Н. Д. Пильчикова, 123, (1);

— докладъ Н. Н. Доница, 125 (1).

Сопротивленіе электрической искры, В. К. Лебединскаго, 21.

Спектры, полосатые, Л. И. Кордыша, 96, (1);

— закономерность въ ихъ строеніи, 145.

Твердость тѣлъ, объ опредѣленіи ея, В. В. Лермантова, 81, (1);

— объ опредѣленіи твердости упругихъ тѣлъ, Т. Фризендорфа, 464, (1).

Твердыя пленки на поверхности воды и причины ихъ возникновенія, А. Б. Ферингеръ, 117.

Течность вара, опытъ Н. А. Орлова, 425, (1).

Телеграфированіе безъ проводовъ, современное состояніе, Д. М. Сокольцова, 113.

Теорія Квинке для объясненія различныхъ формъ осадковъ, М. Піотровскаго, 138.

Теплоемкость углерода и правило Дюлонга и Пти, О. Хвольсона, 15.

Термоэлектричество, Н. А. Гезехуса, 422, (1).

Трансформаторы, о ихъ параллельной работѣ, П. А. Ковалева, 237, (1).

Треніе, внутреннее, твердыхъ тѣлъ, вліяніе температуры на —, Б. П. Вейнберга, 122, (1);

— внутреннее, льда, Б. П. Вейнберга, 186, (1); 250, (1); 239, (1); 329, (1).

Тудоровскій, А. И. Давленіе свѣта, 38.

Ферингеръ, А. В. Твердыя пленки на поверхности воды и причины ихъ возникновенія, 127.

Флюксметръ Грассо, теорія его, В. Ф. Миткевича, 86, (1); 122, (1).

Формула Герца и ея опытная провѣрка, А. Н. Динника, 242, (1).

Фотохимія, современное ея положеніе, В. Я. Курбатова, 161.

Франклинъ, В., соединенное засѣданіе въ память В. Франклина, 230, (1);

— слово Н. А. Гезехуса въ память В. Франклина, «Франклинъ, какъ ученый и какъ общественный дѣятель» 230, (1); 54;

—, какъ изслѣдователь электрическихъ явленій, 230 (1); 57;

— демонстрированіе нѣкоторыхъ опытовъ, относящихся къ работамъ Франклина, Н. А. Гезехусомъ и Н. Н. Георгиевскимъ, 230, (1).

Фризендорфъ, Т. Э., Объ опредѣленіи твердости упругихъ тѣлъ. 464, (1).

Характеристики, ученіе о нихъ и вольтова дуга, С. О. Майзеля, 129.

Хвольсонъ, О. Д. Нѣсколько воспоминаній объ А. С. Поповѣ, 60, (1);

— о теплоемкости углерода и о правилѣ Дюлонга и Пти, 15;

— о Лемановскихъ снимкахъ жидкихъ кристалловъ, 122, (1);

— о книгѣ проф. М. Планка: «Лекціи по теоріи лучеиспусканія», 142.

Хвольсонъ, О. Д. и А. Н. Гиммельманъ. Демонстрація стоячихъ звуковыхъ волнъ при помощи трубы Рубенса, 122, (1).

Холодный, П. И. Коллоидальный селенъ, 127, (1).

Хромосферные слои Н и Са, изслѣдованіе ихъ на обсерваторіи Геркеса, Н. Н. Довича, 233, (1).

Чилаевъ, А. Н., Сжимаемость газовъ, 125.

Шапошниковъ, А. А. Ртутныя вольтовы дуги, 10; альфа-лучи, 49.

Шведовъ, Ф. Н. Баллистическая теорія искрового разряда, 365, (1);

Щегляевъ, И. С. Остаточные лучи, 1.

Электрическія единицы измѣренія, отчетъ интернаціональной конференціи, Д. С. Рождественскій, 33.

Электрическія колебанія въ обмоткахъ индукціонной спирали, А. А. Петровскаго, 468, (1).

Электродвигатель, къ изложенія его теоріи, А. Л. Гершуна, 227, (1).

Электроды-зонды для электрическихъ работъ съ электролитами, В. Ф. Миткевича, 68, (1); 71, (1).

Электроемкость, измѣреніе прерывистымъ токомъ, Н. А. Булгакова и Н. А. Смирнова, 46, (1).

Электролитическое производство тонкихъ металлическихъ нитей, Д. С. Рождественскаго, 48.

Электронная теорія, какъ унитарная, К. К. Баумгарта, 230 (1); 67.

Элементъ, изслѣдованіе сухого элемента Геллезена, Б. И. Каневского, 283, (1).

Энгельманъ, И. Г. Дѣятельность А. С. Попова по устройству беспроволочнаго телеграфа во флотѣ 14, (1); 60 (1).

Энергія, излучаемая отправит. проводомъ станціи беспроволочнаго телеграфа, измѣреніе количества, А. А. Петровскаго, 65, (1); 141.

Яковкина, Е. Н. Рѣчь на экстренномъ засѣданіи въ память А. С. Попова, 60, (1).

Янушкевичъ, И. Л. †, 423, (1).





## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Остаточные лучи (Reststrahlen).

Всякое раскаленное твердое тѣло испускаетъ, какъ извѣстно, цѣлый комплексъ лучей, различающихся между собою длинами волнъ. Изъ нихъ только небольшая сравнительно часть, имѣющая длины волнъ приблизительно между  $0,4\mu$  и  $0,8\mu$  ( $\mu = 0,001$  мм.) представляетъ изъ себя собственно свѣтовые лучи, видимые глазомъ; лучи съ меньшими длинами волнъ — ультра-фіолетовые могутъ быть наблюдаемы по ихъ способности вызывать флуоресценцію различныхъ тѣлъ и по дѣйствію на фотографическую пластинку; наконецъ лучи съ большими длинами волнъ, чѣмъ свѣтовые — инфра-красные — суть лучи, наблюденіе которыхъ доступно по нагреванію тѣлъ, ихъ поглощающихъ. Для этой цѣли употребляются весьма чувствительные приборы, позволяющіе замѣчать крайне малое повышеніе температуры: болометръ (Лэнглей, Луммеръ, Пашень), термоэлектрический столбикъ (Меллони, Рубенсъ), радіометръ (Круксъ, Никольсъ).

Если изслѣдовать однимъ изъ этихъ приборовъ инфра-красную область спектра, полученнаго при помощи призмы изъ вещества, хорошо пропускающаго инфра-красные лучи, то можно обнаружить въ этомъ спектра прѣсутствіе лучей, съ большою длиною волны и измѣрить ее, если намъ будетъ извѣстна дисперсія даннаго вещества. Для длинъ волнъ приблиз.  $20\mu$  могутъ быть примѣнены призмы изъ каменной соли, флуорина (плавикового шпата  $\text{CaF}_2$ ), или сильвина ( $\text{KCl}$ ); болѣе же длинныя волны какъ оказывается, поглощаются и этими веществами. Наблюдать лучи съ большими длинами волнъ можно также въ диффракціонныхъ спектрахъ, полученныхъ отъ рѣшетокъ, приготовленныхъ изъ тончайшихъ металлическихъ проволокъ (рѣшетки сдѣланныя на стеклѣ здѣсь не примѣнимы, вслѣдствіе сильнаго поглощенія инфра-красныхъ лучей стекломъ); но этотъ способъ страдаетъ тѣмъ недостаткомъ, что на долю cadaго диффракціоннаго спектра приходится сравнительно лишь очень малая часть всей энергіи падающей на рѣшетку, и что спектры различныхъ порядковъ налагаются другъ на друга.

Теорія дисперсіи, построенная Кеттелеромъ на основахъ теоріи упругости, такъ же какъ и теорія Гельмгольца, основывающаяся на предста-

вленіи о свѣтѣ, какъ объ электромагнитныхъ колебаніяхъ, приводить къ слѣдующему выраженію для показателя преломленія  $n$  среды:

$$n^2 = b^2 + \sum_m \frac{\pi_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

гдѣ  $b$  есть величина показателя преломленія для бозконечно большой длины волны,  $\lambda$  — разсматриваемая длина волны,  $\lambda_m$  — длина волны, соответствующая срединѣ полосы поглощенія и  $M_m$  — постоянныя, свойственныя данной средѣ.

Въ примѣненіи къ области спектра, лежащей между двумя полосами поглощенія, предыдущее выраженіе можетъ бытъ написано въ видѣ:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2};$$

здѣсь  $\lambda_1$  есть длина волны, соответствующая ближайшей полосѣ поглощенія въ сторону болѣе короткихъ длинъ волнъ, чѣмъ  $\lambda$ , а  $\lambda_2$  — длина волны, соответствующая ближайшей полосѣ поглощенія въ сторону большихъ длинъ волнъ.

Наблюденія Пашена, Рубенса и друг. <sup>1)</sup> надъ различными сортами стекла, флуориномъ, каменной солью и сильвиномъ показали, что эта формула вполне удовлетворительно представляетъ ходъ дисперсіи въ названныхъ веществахъ. Позднѣйшіе опыты показали, что для того, чтобы представить ходъ дисперсіи въ кварцѣ, необходимо прибавить къ этой формулѣ еще третій членъ  $\frac{M_3}{\lambda^2 - \lambda_3^2}$ , т. е. принять во вниманіе вліяніе вто-

рой полосы поглощенія въ инфра-красной области спектра.

Извѣстно, что отражающія (полированные) поверхности тѣлъ съ избирательнымъ поглощеніемъ обладаютъ способностью «металлическаго отраженія» для тѣхъ лучей, которые этими тѣлами наиболѣе поглощаются; для этихъ лучей отражательная способность поглощающихъ тѣлъ приближается по величинѣ къ отражательной способности металловъ. Такое свойство названныхъ тѣлъ обнаружено Кундтомъ <sup>2)</sup> въ 1881 г. въ области видимого спектра для тѣлъ съ такъ называемымъ поверхностнымъ цвѣтомъ. Для лучей инфра-красныхъ еще Магнусъ <sup>3)</sup> наблюдалъ, что полированная поверхность флуорина отражаетъ около трети падающихъ на нее лучей, испускаемыхъ нагрѣтой пластинкой каменной соли. Отсюда можно заключить, что въ области лучей испускаемыхъ каменной солью, флуоринъ обладаетъ способностью металлическаго отраженія. Такое заключеніе, котораго не сдѣлалъ самъ Магнусъ, выведено было изъ его опытовъ лордомъ Релейемъ <sup>4)</sup>. Никольсъ <sup>5)</sup>, изучая отражательную способность кварца, об-

<sup>1)</sup> F. Paschen, Wied. Ann. 53 p. 301, 812, 1894, H. Rubens. Wied. Ann. 53 p. 276, 1894; 54 p. 476, 1895; H. Rubens и E. Nichols. Wied. Ann. 60 p. 418, 1897; H. Rubens и A. Trowbridge. Wied. Ann. 60 p. 724, 1897; A. Trowbridge. Wied. Ann. 65 p. 595, 1898.

<sup>2)</sup> A. Kundt. Pogg. Ann. 142 p. 163, 1871.

<sup>3)</sup> G. Magnus. Pogg. Ann. 139 p. 455, 1870.

<sup>4)</sup> Lord Rayleigh. Phil. Mag. p. 3, Mai, 1872.

<sup>5)</sup> E. Nichols. Wied. Ann. 60 p. 401, 1897.

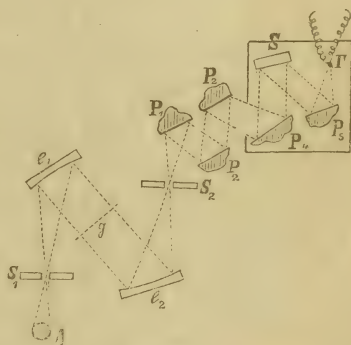


наружилъ металлическое отраженіе какъ разъ въ той области спектра, которая предугадывалась теоріей Кеттелера—Гельмгольца.

На этой то способности металлическаго отраженія поглощающихъ тѣлъ для лучей опредѣленной длины волны и основанъ Рубенсомъ и Никольсомъ способъ полученія остаточныхъ лучей. Если заставить пучекъ бѣлаго свѣта отражаться нѣсколько разъ отъ полированной поверхности тѣла съ избирательнымъ поглощеніемъ, то всѣ лучи, не поглощаемые имъ, испытываютъ при каждомъ отраженіи значительное уменьшеніе напряженія; напротивъ того лучи поглощаемые даннымъ тѣломъ, для которыхъ слѣдовательно, оно обладаетъ металлическимъ отраженіемъ, отражаются отъ него лишь съ небольшимъ уменьшеніемъ амплитуды. Въ результатъ послѣ такого повторнаго отраженія остается пучекъ болѣе или менѣе однородныхъ лучей тѣхъ длинъ волнъ, которыя соотвѣтствуютъ полосѣ поглощенія данной среды; онъ будетъ тѣмъ однороднѣе, чѣмъ уже полоса поглощенія; въ случаѣ, если среда имѣетъ нѣсколько разныхъ полосъ поглощенія, остаточный пучекъ будетъ состоятъ изъ лучей нѣсколькихъ опредѣленныхъ длинъ волнъ.

Цѣлый рядъ изслѣдователей измѣряли длины волнъ этихъ остаточныхъ лучей, полученныхъ при отраженіи отъ различныхъ тѣлъ, и изслѣдовали поглощеніе, отраженіе и преломленіе ихъ въ разныхъ средахъ <sup>1)</sup>. На чертежѣ представлено схематически расположеніе приборовъ, употреблявшееся Рубенсомъ для измѣренія длины волны остаточныхъ лучей. Свѣтъ горѣлки Ауэра  $A$  падалъ черезъ щель  $S_1$  на вогнутое серебряное зеркало  $e_1$ ; даваемый этимъ зеркаломъ параллельный пучекъ падалъ на второе такое же зеркало  $e_2$ , которое посылало сходящійся пучекъ черезъ вторую щель  $S_2$  на отражающія поверхности  $P_1 \dots P_5$  изъ изслѣдуемаго вещества. Поставленное на пути металлическое вогнутое зеркало  $S$  проектировало изображеніе щели  $S_2$  на линейный термоэлектрическій столбикъ  $T$ , соединенный съ весьма чувствительнымъ гальванометромъ. На пути пучка между зеркалами  $e_1$  и  $e_2$  устанавливалась дифракціонная рѣшетка  $g$ , приготовленная изъ серебряныхъ проволокъ въ  $0,1650_{\text{мм}}$  толщиной съ промежутками такой же ширины. Вращая коллиматоръ  $S_1$   $e_1$  вѣстѣ съ закрѣпленнымъ на оси его источникомъ свѣта  $A$ , можно получать на термостолбикѣ лучи различныхъ областей дифракціоннаго спектра и по углу дифракціи ихъ судить о длинѣ волны.

Такимъ способомъ были обнаружены остаточные лучи и измѣрены длины ихъ волнъ для кварца— $8,5\mu$ ,  $9,02\mu$ ,  $20,75\mu$ , слюды— $8,32\mu$ ,  $9,39\mu$ ,



Черт. 1.

<sup>1)</sup> Н. Rubens и E. Nichols l. c.; Н. Rubens и A. Trowbridge l. c.; Н. Rubens и E. Aschkinass. Wied. Ann 65 p. 241, 1898; 67 p. 459, 1899; Н. Rubens. Wied. Ann. 69 p. 576, 1889; E. Aschkinass. Drude's Ann. 1 p. 42, 1900.

18,4 $\mu$ , флуорина—24,0 $\mu$ , 31,6 $\mu$ , каменной соли—51,2 $\mu$ , сильвина—61,1  $\mu$ , 6 тлаго мрамора—6,69 $\mu$ , 29,4 $\mu$ .

Въ послѣднее время Портеръ <sup>1)</sup> получилъ остаточные лучи при отраженіи отъ нѣкоторыхъ кристалловъ, а именно: двухромовислого калия—10,31 $\mu$ , сѣрноислой мѣди—2,3 $\mu$ , виннокаменной кислоты—5,73 $\mu$ , хлористаго аммонія—3,44 $\mu$ , сѣрновислого калия—8,42 $\mu$ ; желѣзоцианистаго калия—4,84 $\mu$ .

Въ таблицѣ I приведены величины прозрачности различныхъ средъ для остаточныхъ лучей флуорина, каменной соли и сильвина, а въ таблицѣ II—отражательныя способности нѣкоторыхъ тѣлъ для тѣхъ же лучей.

Какъ видимъ, наиболѣе отражаются каждой средой ея собственные остаточные лучи, или лучи съ длинами волнъ близкими къ остаточнымъ; такъ напр. кварцъ и слюда, имѣющие остаточные лучи въ 20,75 $\mu$  и 18,4 $\mu$ , наиболѣе отражаютъ остаточные лучи флуорина въ 24 $\mu$  и гораздо слабѣе остаточные лучи каменной соли и сильвина.

Большая сравнительно прозрачность кварца для лучей съ очень большой длиной волны позволяетъ опредѣлить его показатель преломленія для этихъ лучей помощью призмы съ малымъ угломъ. Этимъ способомъ была получена для длины волны 56 $\mu$  величина показателя преломленія кварца 2,18—величина весьма близкая къ квадратному корню изъ діэлектриче-

Т а в л и ц а 1.

	Толщ. слоя въ мм.	Прозрачность въ % падающ. энергій для ост. лучей.		
		Флуорина $\lambda = 24 \mu$ .	Камен. соли $\lambda = 51,2 \mu$ .	Сильвина $\lambda = 61,1 \mu$ .
Параффинъ . . . . .	1,9	18,0	43,0	52,0
Кварцъ . . . . .	0,5	0	61,0	77,0
Слюда . . . . .	0,02	7,0	53,0	55,0
Флуоринъ . . . . .	5,6	0	4,0	6,0
Каменная соль . . . .	3,0	4,0	0	0
Сильвинъ . . . . .	3,6	34,0	0	0
Сѣроуглеродъ . . . .	1,0	60,0	98,0	97,0
Бензинъ . . . . .	1,0	70,0	85,0	83,0
Вода . . . . .	1,0	0	0	0
Алкоголь . . . . .	1,0	0	0	0

<sup>1)</sup> J. Porter. Astroph. Journ. 22 p. 229, 1905

ТАБЛИЦА 2.

	Отраж. способность въ % падающей энергіи для ост. лучей.		
	Флуорина $\lambda = 24 \mu$ .	Камен. соли $\lambda = 51,2 \mu$ .	Сильвина $\lambda = 61,1 \mu$ .
Флуоринъ . . . . .	71,5	31,0	20,4
Каменная соль . . . . .	1,7	81,5	52,6
Сильвинъ . . . . .	2,0	30,7	80,0
Кварцъ . . . . .	41,7	17,8	13,0
Слюда . . . . .	28,7	13,4	—
Стекло . . . . .	19,7	15,7	11,3

ской постоянной кварца:  $\sqrt{4,6} = 2,12$ , какъ того требуетъ электромагнитная теорія свѣта <sup>1)</sup>. Изъ таблицы I можно усмотрѣть также, что остаточные лучи хорошо пропускаются тѣлами, которыя являются хорошими изоляторами электричества, какъ парафинъ, сѣроуглеродъ, бензинъ, и которыя слѣдовательно, прозрачны для электрическихъ колебаній. Наоборотъ болѣе проводящія жидкости, какъ вода и алкоголь, оказываются вполнѣ непрозрачными и для инфра-красныхъ лучей съ большими длинами волнъ.

Дальнѣйшее подтвержденіе электромагнитная теорія свѣта находитъ себѣ въ опытахъ Рубенса и Никольса <sup>2)</sup> съ остаточными лучами, представляющими собою аналогію опытамъ Гарбассо <sup>3)</sup> съ лучами электрическихъ колебаній. Гарбассо заставлялъ лучи электрической энергіи съ длинами волнъ въ 43 и 70 ст. отражаться отъ деревянной плоскости, покрытой большимъ числомъ параллельныхъ электрическихъ резонаторовъ; оказалось, что отраженіе въ значительной степени происходитъ только тогда, когда резонаторы по своей длинѣ, а слѣдовательно и періоду колебанія соотвѣтствуютъ періоду колебаній падающаго луча. Чтобы получить аналогичную поверхность, покрытую резонаторами для инфра-красныхъ лучей, Рубенсъ и Никольсъ прочерчивали при помощи дѣлительной машины на посеребренной поверхности стекла рѣшетку въ 100 штриховъ на каждый миллиметръ. Затѣмъ поперечными штрихами такія рѣшетки дѣлились на отдѣльные резонаторы различныхъ длинъ. Одно изъ приготовленныхъ такимъ образомъ пяти зеркалъ осталось безъ поперечныхъ штриховъ и представляло собою рядъ резонаторовъ съ безконечно большой длиной волны по отношенію къ инфра-краснымъ лучамъ. Остаточные лучи флуорина, прямолинейно поляризованные отраженіемъ отъ стеклянной пластинки подъ угломъ полной поляризаціи, падали на изслѣдуемое зеркало, отраженіе

<sup>1)</sup> H. Rubens и E. Aeschkinass. Wied Ann. 67 p. 459, 1899.

<sup>2)</sup> H. Rubens и E. Nichols l. c.

<sup>3)</sup> A. Garbasso. Acad delle science di Torino 28, 1893.



отъ котораго сравнивалось съ отраженіемъ отъ сплошнаго серебрянаго зеркала. Въ послѣднемъ случаѣ потеря энергіи при отраженіи не превышаетъ 1%. Наблюденія производились при двухъ положеніяхъ зеркалъ: 1) когда электрическій векторъ колебанія, предполагаемый перпендикулярнымъ къ плоскости поляризаціи луча, совпадалъ съ направлениемъ длины резонаторовъ и 2) когда этотъ векторъ находился подъ прямымъ угломъ къ направленію резонаторовъ.

Если принять во вниманіе отраженіе отъ обнаженной отъ серебра поверхности стекла, то получаются слѣдующія величины отраженія отъ резонаторовъ различныхъ длинъ для обоихъ случаевъ:

№ зеркала.	Длина резонаторовъ.	Отраженіе въ % падающ. энергіи при направленіи резонаторовъ.	
		электр. вектору.	⊥ электр. вектору.
I . . . . .	$\infty \mu$ .	78	21
II . . . . .	6,5 »	23	18
III . . . . .	12,4 »	55	24
IV . . . . .	18,0 »	33	21
V . . . . .	24,4 »	50	15

Изъ этой таблицы видно во первыхъ, что всѣ резонаторы отражаютъ значительно больше, когда направленіе ихъ параллельно электрическому вектору, чѣмъ когда оно перпендикулярно къ послѣднему; во вторыхъ, въ случаѣ параллельности этихъ двухъ направленій лучше другихъ отражаютъ зеркала I, III и V; длины резонаторовъ III и V весьма близки къ  $\frac{\lambda}{2}$  и  $\frac{2\lambda}{2}$  изслѣдуемыхъ лучей ( $\lambda = 24\mu$ ); длина резонаторовъ I, равнявшаяся приблиз. 600  $\lambda$ , можетъ быть разсматриваема, какъ безконечно большая сравнительно съ длиною волны и потому, какъ равная кратному числу полуволнъ. Эти результаты показываютъ, что наибольшей способностью обладаютъ резонаторы съ длинами равными кратному числу полуволнъ отражающихся лучей, какъ того и требуетъ электромагнитная теорія свѣта по принципу резонанса.

Полученіе остаточныхъ инфра-красныхъ лучей сильно расширило известную до тѣхъ поръ область эфирныхъ волнъ. Въ настоящее время эта область, начинаясь съ самыхъ короткихъ волнъ ультра-фіолетовыхъ лучей Шумана <sup>1)</sup> съ длиною волны въ 0,1 $\mu$ , охватываетъ четыре октавы (отъ  $\lambda = 0,1\mu$  до  $\lambda = 0,4\mu$ ) въ области ультра-фіолетовыхъ лучей, переходитъ черезъ одну октаву (отъ  $\lambda = 0,4\mu$  до  $\lambda = 0,8\mu$ ) видимаго спектра и рас-

<sup>1)</sup> A. Schumann. Wien. Ber. 102 p. 415, 625, 1893.

пространяется на протяженіи около шести октавъ (отъ  $\lambda = 0,8\mu$  до  $\lambda = 61,1\mu$ ) въ области инфра-красной. Неизслѣдованною остается еще область колебаній протяженіемъ около шести октавъ до  $\lambda = 4\text{ мм.}$  — самой короткой длинны волны, полученной Лампа <sup>1)</sup> для электрическихъ колебаній.

Ив. III.

### Атомный объемъ.

Вопросъ о значеніи атомнаго или молекулярнаго объема для характеристики физическихъ и химическихъ свойствъ, какъ элементовъ, такъ и ихъ соединений, началъ разрабатываться недавно и еще не обратилъ на себя вполне заслуженнаго вниманія. Литература его не богата: кромѣ работъ Траубе <sup>2)</sup> начавшаго впервые разработку этой области, мы находимъ еще совершенно независимыя и своеобразныя изслѣдованія Ричардса <sup>3)</sup>, пришедшаго въ существенныхъ чертахъ къ тѣмъ же выводамъ, какъ и Траубе. Исходныя точки и методы изслѣдованія этихъ авторовъ имѣютъ между собой такъ мало общаго, что мы принуждены привести здѣсь схематическое изложеніе теоріи и основныхъ выводовъ каждаго изъ нихъ въ отдѣльности. Начнемъ съ теоріи Траубе, пріоритетъ котораго въ этой области неоспоримъ.

Исходной точкой этой теоріи является изученіе молекулярныхъ объемовъ, т. е. объемовъ, занимаемыхъ граммолекулой  $\left( = \frac{\text{молекулярный вѣсъ}}{\text{плотность}} \right)$ , гомологическихъ или какихъ либо другихъ органическихъ соединений, которые по составу своему отличаются другъ отъ друга опредѣленной группой, напр.  $\text{CN}_2$ ,  $\text{H}_2$  и т. д. Этотъ методъ позволяетъ опредѣлить, по крайней мѣрѣ, въ первомъ приближеніи объемъ, занимаемый данной группой атомовъ или даннымъ атомомъ. Если полученные такимъ образомъ атомные объемы, несомнѣнно обладающіе аддитивными свойствами, сложить, то полученная сумма всегда меньше молекулярнаго объема сложнаго соединенія на нѣкоторую величину, представляющую объемъ межуатомнаго пространства и для многихъ органическихъ жидкостей колеблющуюся около 25 куб. сант.

Другой способъ опредѣленія тѣхъ же величинъ даетъ формула Ванъ деръ Ваальса:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

въ которой, какъ извѣстно,  $b$  обозначаетъ величину, пропорціональную объему молекулы, а  $\frac{a}{v^2}$  представляетъ нормальное давленіе, которое испытываетъ жидкость вслѣдствіе взаимнаго притяженія молекулъ. Для газобразныхъ тѣлъ послѣднія двѣ величины представляютъ изъ себя небольшія поправки къ

<sup>1)</sup> A. Lampa. Wied. Ann. 61 p. 83, 1897.

<sup>2)</sup> I. Traube. Ueber den Raum der Atome; Ahrens Samml. Chem. techn. Vorträge, 4, 1. 1899; Grundriss der Physik. Chemie. (Enke, Stuttgart, 1904); Ann. d. Phys. 5, 548. 1901 и 8, 267. 1902; Boltzman—Festschrift, 430. 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 413. 1903; 38, 399. 1904; 40, 372. 1904.

<sup>3)</sup> Th. W. Richards. Zeitschr. f. Physik. Chem. 40, 169 и 602, 1902; 42, 129. 1903; 49, 15. 1904.

р. и V. Напротивъ, если разпространить эту формулу на жидкія и твердыя тѣла, какъ это сдѣлалъ Ванъ деръ Ваальсъ, то  $b$  окажется величиной того же порядка, какъ и  $v$ , а  $\frac{a}{v^2}$  какъ видно будетъ дальше, во много разъ больше чѣмъ  $p$ . Молекулярные объемы, вычисленные съ помощью этой формулы находятся въ полномъ согласіи съ выводами, полученными по первому методу (методъ Коппа); такіе же результаты получены и для интермолекулярныхъ объемовъ.

Истинный молекулярный объемъ только приблизительно можетъ считаться опредѣленной величиной; въ дѣйствительности же онъ измѣняется, смотря по условіямъ, при которыхъ онъ находится, т. е. молекулы, а также и простые атомы обладаютъ свойствомъ сжимаемости. Формула Ванъ деръ Вальса даетъ возможность опредѣлить величину  $\frac{a}{v^2}$ , т. е. нормальное давленіе, которое испытываютъ жидкости и твердыя тѣла вслѣдствіе взаимнаго притяженія однородныхъ молекулъ. Это давленіе, достигающее въ твердыхъ тѣлахъ десятковъ и сотенъ тысячъ атмосферъ, конечно, оказываетъ вліяніе на объемъ, занимаемый молекулами, и на величину свободного интермолекулярнаго пространства. Кромѣ этого давленія, каждый атомъ испытываетъ притяженіе со стороны другихъ атомовъ, составляющихъ молекулу, т. е. силы химическаго сродства. Химическія силы такъ же, какъ и вѣдшее давленіе, измѣняютъ объемъ атомовъ; чѣмъ больше химическое сродство, тѣмъ сильнѣе сокращеніе атомнаго объема. Такъ напримѣръ, истинный объемъ кислороднаго атома значительно меньше, когда онъ находится въ соединеніи съ водородомъ, чѣмъ когда онъ связанъ съ углеродомъ; связи въ бензолномъ кольцѣ характеризуются сильнымъ сокращеніемъ объема углероднаго атома, и т. д. Какъ мы видимъ изученіе атомнаго объема даетъ возможность судить о степени химическаго сродства и характерѣ различныхъ химическихъ связей.

Термохимическія данныя, а также величины свободной энергіи различныхъ химическихъ реакцій, т. е. электродвижущія силы соотвѣтственно составленныхъ элементовъ, представляютъ удивительный параллелизмъ съ измѣненіемъ молекулярнаго объема. Этотъ фактъ представляетъ вѣское доказательство въ пользу вывода, что измѣненіе молекулярнаго объема можно считать мѣрою химическаго сродства.

Объемъ  $v-b$ , т. е. объемъ того пространства, въ которомъ могутъ свободно передвигаться молекулы, также измѣняется при возрастаніи давленія; напримѣръ, при переходѣ изъ жидкаго состоянія въ твердое объемъ  $v-b$  уменьшается почти въ два раза. Но всего замѣчательнѣе, что температурный коэффициентъ интермолекулярнаго объема, т. е. обычный коэффициентъ расширенія, но отнесенный не ко всему объему, а только къ  $v-b$ , совпадаетъ въ среднемъ съ коэффициентомъ расширенія газа, т. е. въ среднемъ  $= \frac{1}{273}$ ; такимъ образомъ при нагрѣваніи тѣла измѣняется не объемъ атома, а разстояніе между атомами въ молекулѣ и между молекулами.

Чтобы дать представленіе о тѣхъ давленіяхъ, которыя испытываютъ атомы и молекулы жидкихъ и твердыхъ тѣлъ, приведемъ нѣсколько цифръ.



Нормальное давленіе въ большинствѣ органическихъ жидкостей колеблется между 800—1000 атм.; для золота въ твердомъ состояніи оно достигаетъ 176.000 атм., а для алмаза—5.460.000 атм. Въ зависимости отъ этихъ давленій находятся упругія свойства твердыхъ тѣлъ: твердость, модуль упругости, коэффициентъ внутренняго тренія. Чѣмъ больше внутреннее нормальное давленіе, тѣмъ больше твердость, модуль упругости и внутреннее треніе. тѣмъ выше температура плавленія и тѣмъ меньше коэффициентъ расширенія. Это ясно и а priori такъ какъ для расширенія тѣла и превращенія въ жидкое состояніе требуется преодолѣть внутреннее давленіе.

Дальнѣйшее развитіе теоріи состоитъ въ различеніи объемовъ массы атома и его оболочки. Величина  $b$ , согласно расчету Ванъ деръ Ваальса, въ 4 раза больше объема, занимаемого массой атома; она представляетъ объемъ, непроницаемый для другихъ частицъ и заполненный, помимо атома, «связаннымъ» эфиромъ, образующимъ вѣшнюю оболочку атома. Объемъ атома можетъ быть съ вѣкоторымъ приближеніемъ вычисленъ по формулѣ:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d},$$

въ которой  $n$ —коэффициентъ преломленія даннаго вещества,  $m$ —атомный вѣсъ и  $d$ —плотность. По вычисленіямъ Траубе, вышенаписанная формула при критической температурѣ даетъ величины, въ 3,5—4 раза меньшія  $b$ , въ полномъ согласіи съ выводами Ванъ деръ Вальса. Объемъ атома, вычисленный по этой формулѣ, такъ же какъ и  $b$ , не есть величина постоянная; отъ давленія и химическаго сродства онъ такъ же зависитъ, т. е. такъ же обладаетъ упругими свойствами.

Такимъ образомъ объемъ, занимаемый тѣломъ, состоитъ: 1) изъ пространства между частицами его, заполненнаго «свободнымъ» эфиромъ, 2) изъ эфирной оболочки частицы, «связаннаго» эфира, непроницаемаго для другихъ частицъ, и 3) изъ объема атома или молекулы. Всѣ эти три составляющія полнаго объема сжимаемы, но свойства ихъ и значеніе неодинаковы.

Въ заключеніе остановимся на одномъ важномъ выводѣ этой теоріи. Химическія и физическія свойства простыхъ тѣлъ опредѣляются не столько атомнымъ вѣсомъ ихъ, сколько атомнымъ объемомъ. Мы уже видѣли, что атомный объемъ и внутреннее давленіе находятся въ тѣсной связи съ различными физическими свойствами тѣлъ. Такое же значеніе имѣетъ атомный объемъ и для характеристики химическихъ свойствъ. Элементы, химически сходные, имѣютъ одинаковые атомные объемы; одинъ и тотъ же элементъ можетъ мѣнять свой атомный объемъ, смотря по тому, съ какими числомъ валенцій онъ входитъ въ данное соединеніе; атомный объемъ измѣняется въ зависимости отъ рода другихъ составныхъ частей молекулы, т. е. отъ величины химическаго сродства. Однимъ словомъ для химической характеристики элемента его атомный объемъ представляетъ болѣе гибкій и приспособляемый критерій, чѣмъ, наприимѣръ, атомный вѣсъ.

Гипотетическіе элементы въ теоріи Ричардса не такъ обоснованы, какъ въ вышеизложенной теоріи Траубе. По мнѣнію Ричардса твердыя тѣла состоятъ изъ соприкасающихся упругихъ сферъ (атомовъ или молекулъ). Для того, чтобы сжать или расширить объемъ тѣла, необходимо затратить работу. При тепловомъ расширеніи тепловая энергія идетъ на преодоленіе того

внутренняго давленія, которое связываетъ атомы и обусловливается ихъ взаимнымъ притяженіемъ. Основное уравненіе, выражающее эту зависимость, пишется такъ:

$$Pdv = Cdt,$$

гдѣ  $P$ —внутреннее давленіе,  $C$ —молекулярная теплоемкость  $v$  и  $t$ —объемъ и температура. Эта формула позволяетъ вычислить внутреннее давленіе

$$P = C \frac{dt}{dv}.$$

Ричардсъ доказываетъ, что измѣненія атомнаго объема вполне опредѣляютъ степень химическаго сродства. На цѣломъ рядѣ примѣровъ онъ показываетъ параллелизмъ термохимическихъ данныхъ и измѣненій атомнаго объема. Сокращеніе атомнаго объема подѣ влияніемъ молекулярныхъ силъ представляютъ дѣйствительную мѣру ихъ, чего нельзя сказать ни о свободной энергіи данной химической системы ни о полной ея энергіи. Только въ томъ частномъ случаѣ, когда теплоемкость системы не измѣняется во время реакціи, свободная и полная энергія совпадаютъ и могутъ обѣ служить мѣрой энергіи молекулярнаго притяженія. Въ противномъ случаѣ послѣдняя не совпадаетъ ни съ той ни съ другой.

Приведемъ еще нѣкоторые экспериментальные результаты, служащіе подкрѣпленіемъ теоріи. Такъ напримѣръ, элементы съ большимъ коэффициентомъ сжатія испытываютъ большія сокращенія объема при реакціи. Соединенія, летучія, т. е. съ малымъ сѣпленіемъ частицъ и внутреннимъ давленіемъ, отличаются большимъ атомнымъ объемомъ.

Интересно сравнить величины внутренняго давленія, вычисленныя Траубе и Ричардсомъ. Хотя онѣ получены разными путями, но представляютъ удивительную пропорціональность; всѣ данныя Ричардса приблизительно въ 3 раза больше чиселъ Траубе, что и понятно, такъ какъ Ричардсъ предполагаетъ, что вся тепловая энергія идетъ на преодоленіе внутренняго сѣпленія, въ то время какъ часть ея, а именно  $\frac{2}{3}$ , идутъ на увеличеніе кинетической энергіи молекулъ.

Д. Р.

### Ртутныя вольтовы дуги.

Явленіе вольтовой дуги съ ртутными и вообще съ металлическими электродами въ пустотѣ представляетъ одно изъ любопытѣйшихъ явленій, какъ въ практическомъ, такъ и въ чисто теоретическомъ смыслѣ.

Хотя это явленіе наблюдалось нѣкоторыми изслѣдователями уже очень давно, напримѣръ еще въ 1751 г. его наблюдалъ Ватсонъ при помощи барометра и электростатической машины, однако годомъ открытія ртутной дуги слѣдуетъ считать 1892 г. Въ этомъ году впервые появилась ртутная лампа Аронса. Лампа эта была предназначена для спектральныхъ изслѣдованій, какъ источникъ наиболѣе богатый ультра-фіолетовымъ свѣтомъ. Устройство лампы Аронса было чрезвычайно просто. Обыкновенная стеклянная трубка, около  $1\frac{1}{2}$  см. въ діаметрѣ, была согнута подковообразно. Воздухъ изъ трубки былъ удаленъ и въ оба колѣна до перегиба была налита ртуть. Впаянныя платиновыя проволоки служили электродами.

Слегка встряхивая или наклоняя трубку, можно было привести ртуть въ обоихъ колѣнахъ въ соприкосновеніе, и тогда, при обратномъ раздѣленіи ртути, загоралась дуга.

Приготавливаемые въ настоящее время ртутныя дуги отличаются отъ лампы Арона лишь размѣрами, формой, веществомъ изъ котораго приготовленъ сосудъ и способомъ зажиганія.

Такъ сосуды лампъ, употребляемыхъ въ настоящее время въ научныхъ и фотографическихъ лабораторіяхъ какъ источники свѣта, обильнаго ультра-фіолетовыми лучами, дѣлаются чаще изъ кварца. Какъ извѣстно, кварцъ наименѣе поглощаетъ ультра-фіолетовыя колебанія. Укажемъ устройство одной изъ такихъ лампъ, на которую взять этимъ дѣломъ патентъ заводомъ Гереуса въ Ганау.

Тонкая кварцевая трубка съ обоихъ концовъ имѣетъ небольшіе резервуары съ ртутью, какъ у термометра. Кругомъ одного изъ такихъ резервуаровъ обмотана тонкая платиновая проволочка, концы которой приключены къ электродамъ лампы; такимъ образомъ проволочка является включенной въ питающую цѣпь параллельно съ лампой. Въ началѣ, когда лампа еще не горитъ, черезъ проволочку проходитъ достаточно сильный токъ, чтобы нагрѣть ее, а вмѣстѣ съ ней и ртуть въ резервуарѣ-электродѣ лампы. Ртуть расширяется и движется въ трубкѣ до соединенія съ другимъ электродомъ; тогда, вслѣдствіе уменьшенія сопротивленія, вольты на полюсахъ лампы падаютъ, токъ въ проволочкѣ уменьшается, происходитъ охлажденіе ртути, соединеніе между электродами прекращается, и загорается дуга.

Практикой различныхъ физическихъ, фотографическихъ и медицинскихъ лабораторій ртутныя дуги примѣняются уже въ большомъ ходу. Что же касается примѣненія ихъ въ общежитіи, то не смотря на простоту устройства, дешевизну эксплуатаціи и экономію въ энергіи <sup>1)</sup>, большую свѣтящую поверхность, (позволяетъ получать равномерное освѣщеніе безъ искусственныхъ разсѣивателей) лампы эти большого распространенія не получили. Главнымъ препятствіемъ къ этому служить отсутствіе въ спектрѣ лампы красныхъ лучей, отчего освѣщенные такимъ источникомъ предметы получаютъ непріятный для глаза тонъ. Этотъ существенный недостатокъ пытаются однако устранить, снабжая лампы флуоресцирующими экранами, которые должны трансформировать энергію ультрафіолетовыхъ лучей въ энергію болѣе длинныхъ волнъ.

Какъ уже сказано, лампы отличаются главнымъ образомъ способомъ зажиганія. Этотъ вопросъ зажиганія лампъ представляется наиболѣе интереснымъ въ теоретическомъ смыслѣ. Какъ извѣстно, разряженное пространство представляетъ для электрическаго разряда громадное сопротивленіе. Опыты послѣдняго времени показали, что сопротивленіе это главнымъ образомъ представляется на поверхности катода.

Различными изслѣдователями и между прочимъ В. О. Миткевичемъ было показано, что для того, чтобы обычный разрядъ черезъ газовое или разряженное пространство, т. е. разрядъ опредѣляемый громадной разностью потенциаловъ и малой силой тока, могъ перейти въ разрядъ тока вольтовой

<sup>1)</sup> Ртутныя лампы приблизительно 500—600 свѣчъ поглощаетъ около 0,5 W, тогда какъ такія же лампы съ углями около 0,8 W на свѣчу и больше.



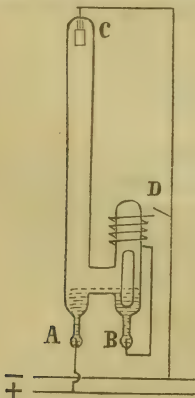
дуги, когда при малой уже разности потенциаловъ получается большая сила тока, необходимо вызвать какое-то особое состояніе на поверхности катода. Разъ это состояніе достигнуто, при дальнѣйшемъ существованіи дуги оно уже поддерживается за счетъ потребляемой дугой энергіи; когда же дуга потухаетъ, тотчасъ же исчезаетъ и это состояніе. Миткевичъ и Штаркъ изъ своихъ наблюденій приходятъ къ заключенію, что это состояніе обусловливается исключительно явленіемъ истеченія съ накаленного катода потока электроновъ, которымъ и принадлежитъ главнѣйшая роль въ процессѣ. При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что вовсе не требуется сообщать такое состояніе всей поверхности электрода, а достаточно сдѣлать это только въ какой-нибудь одной его точкѣ. Наблюденія надъ поверхностью катода во время горѣнія ртутной дуги показали, что въ противоположность аноду поверхность катода находится все время въ бурномъ движеніи, по ней какъ бы бѣгаютъ вулканчики; слѣдуетъ допустить, что разрядъ происходитъ не по всей поверхности катода, а именно только съ вершинъ этихъ вулканчиковъ. Такъ какъ поверхность такихъ вулканчиковъ чрезвычайно мала, то въ этихъ мѣстахъ слѣдуетъ ожидать колоссальную плотность тока, а слѣдовательно и громадное и притомъ чисто мѣстное выдѣленіе тепла. Ослѣпительный блескъ этихъ мѣстъ заставляетъ полагать, что ртуть въ этихъ мѣстахъ имѣетъ весьма высокую температуру, гораздо выше общей температуры катода <sup>1)</sup>). Возможность такой температуры, при которой ртуть можетъ даже



Черт. 1.

опытомъ Вейнтрауба.

Въ ртутной дугѣ указанной на чертежѣ 1 формы, *В* и *С* соединены съ катодомъ, электродъ *А* съ анодомъ. Положимъ, что какимъ-либо способомъ получена дуга между *А* и *В*. Слегка наклоняя дугу можно привести въ соприкосновеніе ртуть электродовъ *В* и *С*. Если затѣмъ въ тотъ моментъ, когда блуждающее по катоду свѣтящее пятно сойдетъ съ электрода *В*, соединеніе ртути электродовъ прекратить, такъ чтобы пятнышко осталось внѣ электрода, то дуга остается на электродѣ *С* и при дальнѣйшемъ раздвиганіи, хотя при этомъ значительно увеличивается длина дуги, а слѣдовательно и сопротивление. Ничего подобнаго не замѣчается въ случаѣ, когда *В* и *С* служатъ анодомъ. Этотъ опытъ достаточно ясно показываетъ, что весь процессъ разряда сосредоточенъ именно въ этомъ свѣтящемся мѣстѣ катода.



Черт. 2.

Въ этомъ отношеніи интересны лампы, зажигающіяся при помощи вспомогательной дуги. Приведемъ

<sup>1)</sup> Температура ртутной дуги около 150—160°.

здѣсь описаніе одной изъ такихъ лампъ, которая была изобрѣтена Штейн-мечомъ. Лампа (черт. 2) эта имѣетъ три электрода *A* и *B* ртутныхъ, *C* желѣзный или графитовый. Электродъ *B* является вспомогательнымъ. Внутри этого электрода плаваютъ небольшой желѣзный поплавокъ, а въ верхней своей части электродъ обмотанъ проволокой, приключенной однимъ концомъ черезъ посредство ключа *D* къ положительному полюсу цѣпи, а другимъ къ подводящему платиновому электроду.

Чтобы зажечь лампу, замыкаютъ выключатель *D*, тогда желѣзный поплавокъ втягивается соленоидомъ; вслѣдствіе этого уровень налитой въ лампѣ ртути понижается; соединеніе между ртутью электродовъ *A* и *B* прерывается, и между ними возникаетъ дуга, которая затѣмъ при размыканіи вспомогательной цѣпи перескакиваетъ на анодъ *C*.

Въ лампахъ системы Куперъ-Юитта, зажиганіе происходитъ при помощи предварительныхъ слабыхъ разрядовъ большой разности потенциа-ловъ или непосредственно сквозь разряженное пространство между электродами дуги или же чаще сквозь стекло между катодомъ и вѣншнимъ поверхностнымъ электродомъ. Источникомъ такого разряда служитъ электродвижущая сила экстра-тока большой реактивной катушки, помѣщенной непосредственно въ питающую цѣпь или параллельно съ лампой.

На чертежѣ 3 приведена схема соединенія одной изъ такихъ лампъ съ поверхностнымъ электродомъ, гдѣ *N* реактивная катушка; *R*<sub>1</sub> *R*<sub>2</sub> регулирующие реостаты; *M* ключъ; *F* станиолевая лента, наклеенная на резервуаръ; *E* желѣзный цилиндръ, служащій анодомъ.

Можно также зажигать ртутныя лампы при помощи катушки Румкорфа, для чего нужно соединить катодъ дуги съ катодомъ спирали, а проволоку, ведущую къ аноду спирали навернуть на стекло около катода.

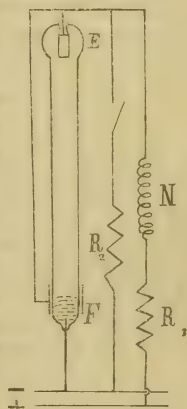
Спираль Румкорфа должна быть не слишкомъ мощна, иначе искра можетъ пробить оболочку лампы.

Въ началѣ было уже сказано, что активныя свойства катода исчезаютъ чрезвычайно быстро послѣ поту-хненія дуги; продолжительность существованія не болѣе

<sup>1</sup>  
100000 сек. Этимъ свойствомъ катода и объясняется почему ртутная дуга не можетъ горѣть отъ перемеж-наго тока. Представимъ себѣ, что какимъ либо спосо-бомъ удалось зажечь дугу отъ перемежнаго синусоидальнаго тока.

Очевидно, что такая дуга будетъ существовать лишь до тѣхъ поръ пока амплитуда тока будетъ достаточна; лишь только амплитуда тока уменьшится ниже нужнаго для поддержанія дуги предѣла, дуга поту-хаетъ, и уже не загорится вновь, когда амплитуда черезъ полъ періода приметъ нужную величину, ибо за это время активныя свойства катода успѣютъ уже исчезнуть. На этомъ свойствѣ ртутной дуги основаны все-возможныя ртутныя выпрямители перемежнаго тока. Идея этихъ приборовъ принадлежитъ также Куперъ-Юитту.

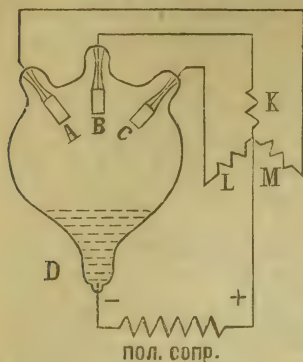
Приведемъ здѣсь описаніе одного изъ такихъ выпрямителей для пере-межнаго трехфазнаго тока, соединеннаго звѣздочкой.



Черт. 3.



Какъ видно изъ чертежа 4, приборъ представляетъ собой обыкновенную лампу, у которой только не одинъ анодъ, какъ обыкновенно, а три. Представляемъ себѣ, что какимъ-либо способомъ (на чертежѣ не указано приспособленіе для зажигания) удалось зажечь дугу между катодомъ *D* и анодомъ *A*. По мѣрѣ того, какъ амплитуда тока фазы *M* будетъ падать, и дуга между *A* и *D* тухнетъ, въ фазѣ *K* амплитуда будетъ увеличиваться, и будетъ загораться дуга между *D* и *B* и т. д., такъ какъ катодъ все время остается активнымъ; въ результатъ въ цѣпи полезнаго сопротивленія поддерживается пульсирующій постоянный токъ.



Черт. 4.

Отдача такихъ ртутныхъ выпрямителей доходить до 98%, что общаетъ имъ большое распространеніе, если удастся замѣнить хрупкій стеклянный резервуаръ, какимъ либо другимъ болѣе прочнымъ.

Повидимому съ большой пользой ртутная дуга можетъ примѣняться вмѣсто искрового разрядника въ беспроволочной телеграфіи и вообще въ передачѣ энергіи на разстояніе безъ проводовъ.

Примѣненіе дуги въ этомъ случаѣ позволяетъ значительно избѣжать безполезной затраты энергіи на нагрѣваніе въ искрѣ разрядника, что особенно важно, когда разность потенциаловъ на полюсахъ вибратора велика и искру приходится дѣлать длинной.

Это примѣненіе ртутной дуги, по мнѣнію Юитта даетъ столь мощныя электрическія колебанія, что можно въ будущемъ надѣяться передавать электрическую энергію безъ проводовъ не только для телеграфіи, но и вообще, какъ рабочую силу.

Намъ остается сказать о ртутной вольтовой дугѣ относительно роли ртутныхъ паровъ, въ процессѣ прохожденія тока. Вейнтраубъ, изслѣдуя измѣненіе сопротивленія дуги въ зависимости отъ возрастанія упругости паровъ подъ вліяніемъ нагрѣванія, пришелъ къ заключенію, что въ процессѣ прохожденія тока участвуютъ полезно не всѣ пары; по его мнѣнію лишь очень небольшая часть паровъ іонизированныхъ является въ собственномъ смыслѣ проводящей, другая часть паровъ полезно участвуетъ лишь, какъ среда, въ которой поглощается электрическая энергія, превращаясь въ свѣтовую, и наконецъ третья часть паровъ лишь увеличиваетъ бесполезное сопротивленіе. Согласно его наблюденіямъ проводимость дуги тѣмъ больше, чѣмъ меньше упругость, наибольшій же свѣтовой эффектъ достигается приблизительно при 1—2 мм. упругости. Если же упругость повышается выше этого предѣла, то дуга начинаетъ горѣть неустойчиво и гаснетъ.

Чтобы при продолжительномъ горѣніи упругость паровъ не повышалась выше нормальной, ртутныя лампы снабжаютъ особымъ резервуаромъ, гдѣ пары все время конденсируются. Этимъ же свойствомъ дуги воспользовался Юиттъ для примѣненія ртутной дуги въ качествѣ громоотвода для электрическихъ цѣпей. Идея устройства очень проста: каждый изъ проводниковъ цѣпи заземляется черезъ дугу. Пока напряженіе въ цѣпи нормально дуга



безъ постороннихъ причинъ не горить и потому заземленіе не дѣйствуетъ, лишь только напряженіе подъ вліяніемъ разряда молніи повышается выше предѣла, дуга загорается и проводникъ заземляется. Когда надобности въ заземленіи уже не существуетъ, дуга сама собой потухаетъ.

Литература, касающаяся общей теоріи ртутной дуги.

Weintraub. Phil. Mag. 7 p. 95. 1904.

J. Stark. Ann. d. Phys. 12 p. 673. 1903.

J. Stark. Ann. d. Phys. 18 p. 213. 1905.

Hewitt. El. 52 p. 447. 1904.

Leblanc. Journ. d. Phys. IV. 1905.

De Valbreuze. Eclair. Electr. 38 p. 82. 1904.

А. Шапошниковъ.

### О теплоемкости углерода и о правилѣ Дюлонга и Пти.

Произведеніе  $Ac$  атомнаго вѣса  $A$  на теплоемкость  $c$  должно, по правилу Дюлонга и Пти, быть числомъ близкимъ къ 6-ти, для всѣхъ твердыхъ элементовъ. Если составить произведеніе  $Ac$  для металловъ, сѣры, фосфора и т. д., оставляя въ сторонѣ углеродъ, кремній и боръ, то колебаніе числа  $Ac$  составляютъ приблизительно 20% среднего значенія. При обыкновенной температурѣ получаютъ для углерода слѣдующія значенія произведенія  $Ac = 12$  с; для древеснаго угля  $Ac = 3,13$ , для графита  $Ac = 2,42$  и для алмаза  $Ac = 1,35$ . Однако еще Г. Ф. Веберъ (1875) показалъ, что теплоемкость  $c$  углерода быстро растетъ съ повышеніемъ температуры; такъ, онъ нашелъ для графита  $c = 0,1138$  при  $-50^\circ$  и  $c = 0,7670$  при  $978^\circ$ , для алмаза  $c = 0,0635$  при  $-50^\circ$  и  $c = 0,4589$  при  $985^\circ$ . Такимъ образомъ для графита мы около  $1000^\circ$  имѣемъ  $Ac = 5,60$ , для алмаза  $Ac = 5,49$ . Эти числа не такъ рѣзко отличаются отъ чиселъ, полученныхъ при обыкновенной температурѣ для нѣкото рыхъ металловъ (для  $Al$  имѣемъ  $Ac = 5,87$ ).

Новыя изслѣдованія Бена<sup>1)</sup> и въ особенности Дьюара показали, въ какихъ колоссальныхъ размѣрахъ мѣняется теплоемкость углерода въ зависимости отъ температуры. Бенъ нашелъ для графита:

$$Ac = \begin{array}{cc} \text{Между } +18^\circ \text{ и } -70^\circ & \text{Между } -79^\circ \text{ и } -186^\circ \\ 1,7 & 0,9 \end{array}$$

Послѣднее число въ 7 разъ меньше того, которое ожидается по правилу Дюлонга и Пти.

Дьюаръ<sup>2)</sup> пошелъ еще значительно дальше. Онъ устроилъ четыре калориметра, содержавшіе: первый—воду при  $+18^\circ$ , второй—твердую углекислоту при  $-78^\circ$ , третій—жидкій воздухъ при  $-188^\circ$  и четвертый—жидкій водородъ при  $-252,5^\circ$ . Каждый изъ этихъ приборовъ служилъ нагрѣвателемъ для слѣдующаго и калориметромъ для предыдущаго.

Такимъ образомъ первый приборъ ( $+18^\circ$ ) служилъ только нагрѣвателемъ,

<sup>1)</sup> Behn. Ann. d. Ph. 1 p. 257, 1900.

<sup>2)</sup> Dewar. Proc. R. Soc. 74 p. 123, 1904; 76 p. 325, 1905.

второй и третій какъ нагрѣвателемъ, такъ и калориметромъ, а послѣдній— только калориметромъ. Когда три послѣднихъ прибора служили калори- метрами, то выдѣлившаяся въ нихъ теплота понятно опредѣлялась по количеству образовавшагося газа (углекислоты, воздуха или водорода). Такимъ образомъ Дьюаръ могъ опредѣлить *среднія* теплоемкости между  $+18^{\circ}$  и  $-78^{\circ}$ , между  $-78^{\circ}$  и  $-188^{\circ}$ , наконецъ между  $-188^{\circ}$  и  $-252,5^{\circ}$ . Онъ получилъ слѣдующія поразительныя числа: средняя теплоемкость

	$+18^{\circ}$ до $-78^{\circ}$	$-78^{\circ}$ до $-188^{\circ}$	$-188^{\circ}$ до $-252,5^{\circ}$
графита	0,1341	0,0599	0,0133
алмаза	0,0794	0,0190	0,0043

Сопоставляя максимальныя числа (при  $1000^{\circ}$ ) съ этими минимальными, находимъ для углерода

	Maximum	Minimum
Графитъ	0,4674	0,0133
Алмазъ	0,4589	0,0043

Произведение  $Ac = 12$  с колеблется для алмаза въ предѣлахъ 5,49 и 0,052, т. е. *одно значеніе стократное другому*; при очень низкой температурѣ произведение  $Ac$  для алмаза въ 120 разъ меньше числа, требуемаго правиломъ Дюлонга и Пти..

Любопытный результатъ получилъ Дьюаръ для средней теплоемкости льда (первый приборъ былъ при  $-18^{\circ}$ ):

	$-18^{\circ}$ до $-78^{\circ}$	$-78^{\circ}$ до $-188^{\circ}$	$-188^{\circ}$ до $-252,5^{\circ}$
Ледъ	0,464	0,285	0,146

И здѣсь рѣзкое уменьшеніе теплоемкости при низкихъ температурахъ. Леммель <sup>1)</sup> указалъ, что ввиду зависимости теплоемкости тѣлъ отъ температуры, мы имѣемъ возможность замѣнить число 6 въ формулѣ  $Ac = 6$  какимъ угодно числомъ между 3,5 и 9, 5; необходимо только для cadaго элемента подыскать соответствующую температуру. Такъ онъ указываетъ, что  $Ac = 3,5$  для *Li, C, Al, Mn* и *Cr* при въкоторыхъ опредѣленныхъ температурахъ. Интереснѣе, однако, другое его указаніе: если брать теплоемкость  $c$  для всѣхъ элементовъ по возможности близко къ температурѣ плавленія, то для *Li, Al, Na, S, Cu, Ni, Zn, Br, Ag* и *Pb* получаются числа  $Ac$ , которыя не болѣе колеблются около числа 9, чѣмъ при обыкновенной температурѣ числа  $Ac$  колеблются около 6-ти. Для *Cd* получается  $Ac = 7,39$ , для фосфора  $Ac = 6,2$ , для ртути 6,0 и для висмута 7,1.

О. Хе.

<sup>1)</sup> Lommel Ann. d. Ph 16. p, 551, 1905.

*Ann. d. Ph. 16. p. 551 (1905)*

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Современное состояніе вопроса объ опредѣленіи твердости тѣлъ.

Въ разговорномъ языкѣ, а также въ техникѣ, считаютъ то тѣло болѣе твердымъ, которое труднѣе поддается обработкѣ рѣзаніемъ, шлифованіемъ или ковкой. Но когда ученые попробовали точнѣе опредѣлить понятіе о твердости, связать его съ постоянными упругости и выразить это свойство разныхъ тѣлъ числами, дѣло оказалось чрезвычайно труднымъ, и вопросъ еще не рѣшенъ и въ настоящее время.

Первая попытка была сдѣлана минералогами; еще Гаюи (Gaüi) предложилъ четыре степени твердости, предѣлами которыхъ были исландскій шпатъ, стекло и кварцъ; затѣмъ Мося установилъ свою извѣстную «шкалу твердости» изъ десяти образцовыхъ минераловъ:

1 Талькъ, 2 каменная соль или гипсъ, 3 известковый шпатъ, 4 плавиновый шпатъ, 5 апатитъ, 6 полевои шпатъ, 7 кварцъ, 8 топазъ, 9 корундъ, 10 алмазъ.

Часто бываетъ довольно трудно опредѣлить положеніе даннаго образца между этими минералами, потому что не всегда ясно, который болѣе получаетъ слѣдовъ отъ взаимнаго царапанья, но попытки производить опытъ при болѣе опредѣленныхъ обстоятельствахъ, при помощи разнаго рода «склерометровъ» тоже не удались: результаты слишкомъ измѣняются съ перемѣной условій опыта. При всѣхъ этихъ приѣмахъ изслѣдуемую поверхность царапаютъ стальнымъ или алмазнымъ остриемъ и опредѣляютъ давленіе, ширину царапины, глубину ямки или число оборотовъ острія, необходимое для ея полученія, и т. п. Этими приѣмами можно было получить только сравнительныя опредѣленія довольно хорошо: замѣтили разницу въ твердости одного и того же кристалла, когда его царапали по разнымъ направленіямъ. При изслѣдованіи строганія металловъ найдено, что гораздо большее усиліе необходимо для сгибанія стружки, чѣмъ для ея отдѣленія, и усиліе это быстро возрастаетъ съ увеличеніемъ толщины стружки. Поэтому нельзя и ожидать сравнимыхъ результатовъ при разныхъ приѣмахъ: такъ опыты Франца дали для апатита число въ 15 разъ большее, чѣмъ опыты Пфаффа, если принять твердость гипса за единицу въ обоихъ случаяхъ.—Въ виду этихъ несогласій результатовъ не стоитъ здѣсь приводить цитаты, онѣ собраны въ статьѣ Ауэрбаха <sup>1)</sup>. Позднѣе въ 1894 г.

<sup>1)</sup> Auerbach, Wied. Ann. 43, p. 61. 1891.



Мартенсъ <sup>1)</sup> въ Шарлотенбургѣ устроилъ склерометръ съ шлифованнымъ коническимъ алмазнымъ остриемъ, для сравненія твердости металловъ. Опредѣлялась нагрузка въ граммахъ, нужная для полученія царапины въ 0,01 мм. ширины. Результаты получались въ общемъ не противорѣчивыя со шкалою Моса, однако не пропорціональныя съ ея показаніями.

Первая попытка опредѣлить «абсолютную твердость» была сдѣлана Г. Герцомъ <sup>2)</sup>. Онъ изслѣдовалъ математически, на основаніи теоріи упругости, явленіе, происходящее при соприкосновеніи двухъ твердыхъ, упругихъ тѣлъ весьма сложнымъ методомъ, подобнымъ методу Сентъ-Вена — новой задачи, т. е. сдѣлавъ нѣкоторые произвольныя предположенія о распредѣленіи давленій и родѣ деформаций (С. Венавъ основывался на данныхъ опыта). Самъ Герцъ сдѣлалъ опыты надъ стекломъ для соприкосновенія шара съ плоскостью, шара съ шаромъ и двухъ цилиндровъ, и получилъ результаты довольно противурѣчивые. Мѣрою твердости должно было служить давленіе въ килограммахъ на квадратный миллиметръ, при которомъ наступалъ предѣлъ упругости; на основаніи формулъ оно должно было получаться одно и то же при разныхъ радіусахъ кривизны напр. во всѣхъ трехъ упомянутыхъ случаяхъ, а получилось: 135, 150 и 190 кгр. на кв. мм.

Это разногласіе было приписано недостаточному числу опытовъ, а не несостоятельности теоріи, и Ауэрбахъ <sup>3)</sup> предпринялъ длинный рядъ изслѣдованій по методу, указанному Герцомъ, упростивъ и измѣнивъ нѣсколько окончательныя формулы, чтобы они лучше согласовались съ опытомъ. Твердость изслѣдуемаго тѣла опредѣляется Ауэрбахомъ давленіемъ на единицу поверхности въ центрѣ поверхности соприкосновенія шарика съ плоскостью этого тѣла въ моментъ, когда достигнутъ предѣлъ упругости. Шарикъ можетъ быть изъ того же матеріала, какъ и изслѣдуемая плоская поверхность, или тверже. При хрупкихъ тѣлахъ, признакомъ, что нагрузка достигаетъ предѣла упругости, служитъ появленіе круговой трещины на границѣ вдавливаемой части поверхности. Самый слабый пунктъ всего метода въ томъ, что зависимость между полнымъ давленіемъ на тѣло съ шаровою поверхностью и давленіемъ на единицу поверхности въ центрѣ достовѣрно не извѣстна. По теоріи Герца радіусъ вдавленной поверхности возрастаетъ, какъ корень кубическій изъ полного давленія; значить вся эта поверхность возрастаетъ, какъ этотъ радіусъ въ степени  $2/3$ , а среднее давленіе на единицу поверхности возрастаетъ какъ корень кубическій изъ полного давленія. Давленіе же въ центрѣ поверхности принимается больше средняго въ отношеніи 3 : 2. Если для предѣла упругости  $P$  — полное давленіе въ килограммахъ,  $D$  діаметръ поверхности вдавленія въ мм.,  $\rho$  радіусъ шара,  $P_1$  давленіе на единицу поверхности въ центрѣ, то. «теоретическая твердость»:

$$P_1 = \frac{6}{\pi} \frac{P}{D^2} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{PE^2}{\rho^2} (1 - \mu^2)}, \text{ гдѣ } E \text{ модуль упругости, а } \mu$$

<sup>1)</sup> A. Martens. Materialienkunde für d. Maschinenbau. Berlin, 1898.

<sup>2)</sup> H. Hertz. Crells Journ. 92, p. 156. 1882.

<sup>3)</sup> Auerbach. l. c.

отношеніе сжатія поперечнаго сѣченія къ удлиненію, т. наз. постоянная Пуассона.

$$\frac{P}{D^2} = \text{const.}; \quad \frac{P}{\rho^2} = \text{const.}; \quad \frac{D}{\rho} = \text{const.}$$

Для перваго ряда опытовъ надъ прозрачными тѣлами былъ устроенъ особый приборъ, гдѣ линзу изъ изслѣдуемаго вещества прижимали къ плоской пластинкѣ при помощи рычага съ переменнымъ грузомъ, а мѣсто прикосновенія можно было наблюдать въ микроскопѣ съ освѣщеніемъ чрезъ объективъ. Такимъ образомъ видны были ньютоновы кольца, по которымъ можно было судить о поверхности соприкосновенія и измѣрять ее окулярнымъ микрометромъ, и замѣчалось образованіе трещины, когда давленіе достигало достаточной величины.

Первый рядъ опытовъ былъ сдѣланъ для разныхъ сортовъ стекла и кварца, согласіе чиселъ, получаемыхъ при повтореніи опыта при одинаковыхъ условіяхъ, получалось удовлетворительное, но величины:  $P: D^2$ ;  $P: \rho^2$ ; и  $D: \rho$ , которыя должны были бы оставаться постоянными на основаніи теоріи, измѣнялись въ нѣсколько разъ, когда радіусы  $\rho$  брали различныя.

Вмѣсто того, постоянными оказались отношенія:  $P: \rho$ ;  $P: D^{\frac{3}{2}}$  и  $D^{\frac{3}{2}}: \rho$ . Для кварца отклоненія не больше 1%, для стекла немного больше.

Поэтому, Ауэрбахъ считаетъ возможнымъ принять за мѣру истинной твердости  $H$  произведеніе теоретической твердости  $P_1$  на  $\sqrt[3]{\rho}$

$$H = P_1 \sqrt[3]{\rho}.$$

Во второй статьѣ <sup>1)</sup>, Ауэрбахъ сообщаетъ результаты опытовъ надъ плазиковымъ шпатомъ, каменной солью и известковымъ шпатомъ, не дающими трещины, а постоянное вдавливаніе. Для этихъ тѣлъ при возрастаніи общей нагрузки, давленіе на единицу поверхности въ центрѣ приближается къ предѣльному постоянному значенію, которое можно вводить въ формулу:

$$H = P_1 \sqrt[3]{\rho}.$$

Въ третьей статьѣ своей <sup>2)</sup>, Ауэрбахъ примѣняетъ свой способъ къ изслѣдованію большого числа сортовъ стекла фабрики Шоттъ и К<sup>о</sup>. Абсолютныя твердости получались между 173 и 316, по шкалѣ Моса между 5 и 7. Въ большей части случаевъ, но не всегда, порядокъ разныхъ сортовъ стекла постоянной твердости получался одинъ и тотъ же, посредствомъ взаимнаго царапанія и вдавливанія. Абсолютная твердость не пропорціональна ни сопротивленію раздробленію посредствомъ сдавливанія между плоскими поверхностями, ни модулю упругости. Оказалось, что и болѣе мягкое стекло можетъ царапать болѣе твердое, но при разсмотрѣніи царапинъ въ микроскопъ ихъ глубина и характеръ такъ различаются, что не трудно отличить которое тверже, если оба сорта не одинаково тверды. Однако разнообразіе въ видѣ царапинъ такъ велико, что авторъ заключаетъ о полной непригодности этого способа опредѣленія твердости.

<sup>1)</sup> Auerbach. Wied. Ann. 45, p. 262. 1892.

<sup>2)</sup> Auerbach. Wied. Ann. 53, p. 1000. 1894.



Въ четвертой статьѣ <sup>1)</sup>, Ауэрбахъ опредѣляетъ абсолютную твердость минераловъ шкалы Моса, по своему способу: числа получаются далеко не пропорціональныя, но измѣняются въ одну сторону, а именно:

1 Талькъ: около 5 ед. абсолютной твердости, 2 Гипсъ: 14, а каменная соль 20, 3 Известковый шпатъ 92. 4 Плавленый шпатъ 110. 5 Апатитъ 237. 6 Полевой шпатъ (Адуларъ) 253. 7 Кварцъ 308. 8 Топазъ 525. 9 Корундъ 1150.

Для металловъ попытку опредѣлять абсолютную твердость сдѣлалъ Фёплъ <sup>2)</sup>. Онъ нажималъ одну на другую двѣ цилиндрическія поверхности въ 20 мм. діаметра, изготовленныя на двухъ кускахъ изслѣдуемаго металла и положенныя одна на другую такъ, что производящія взаимно перпендикулярны. Полученныя кругообразныя вдавленія измѣрялись циркулемъ; отношенія давленія въ килограммахъ къ поверхности вдавленія принимались за мѣру абсолютной твердости. Числа, полученные ученикомъ Фёпла, Швердомъ, мало измѣняются съ измѣненіемъ давленія (и діаметра вдавливанія), но сильно зависятъ отъ діаметра цилиндрическихъ поверхностей.

Ауэрбахъ <sup>3)</sup> сдѣлалъ по своему способу такіе же опыты; его числа довольно хорошо сходятся съ результатами Фёпла: онъ сопоставляетъ ихъ со шкалою Моса:

Сталь, абс. тв. 361, (соотвѣтствуетъ кварцу). Мѣдь прокованная 143, Бронза 127 (Апатитъ), Латунь 107 (плавленый шпатъ), Золото 97, Мѣдь 95, Серебро 91 (известковый шпатъ), Аллюминій 52, Свинецъ 10 (гипсъ).

Техники, въ свою очередь, обратили вниманіе на способы опредѣленія твердости по принципу Герца. Шведскій инженеръ Бринель придумалъ для этого очень практическій приемъ: онъ вдавливалъ велосипедный шарикъ въ 10 мм. діаметра въ изслѣдуемую поверхность, измѣрялъ радіусъ  $r$  окружности вдавленія и принимаетъ за коэффициентъ твердости давленіе въ килограммахъ на квадратный миллиметръ поверхности вдавленія. Поверхность эта будетъ:  $2\pi Rh = 2\pi R (R - \sqrt{R^2 - r^2})$ , если  $h$  высота шарового сектора радіуса  $r$ , а  $R$  радіусъ шарика.

$$\text{Коеффициентъ твердости: } \frac{P \text{ кгр.}}{2\pi R \sqrt{R^2 - r^2}}.$$

Въ примѣненіи къ изслѣдованію свойствъ стали, Бринель ввелъ «коэффициентъ закалки», отношеніе поверхностей вдавленія закаленной и незакаленной стали, при томъ же давленіи  $P$ . Способъ Бринеля успѣлъ распространиться на металлургическихъ заводахъ, но оказалось, что показанія получаются очень измѣнчивыя: на одной и той же полосѣ, въ разныхъ мѣстахъ получаются разныя цифры, хотя пробы на разрывъ, приготовленныя изъ тѣхъ же кусковъ даютъ согласныя показанія. Статьи о способѣ Бринеля почему то не вошли въ физическіе журналы: онъ описанъ въ «Stahl und Eisen» и въ «Горномъ Журналѣ» 1902 г.

Попытки связать понятіе о твердости съ постоянными упругости не

<sup>1)</sup> Auerbach. Wied. Ann. 58, p. 357. 1896.

<sup>2)</sup> Föppl. Wied. Ann. 63, p. 103. 1897.

<sup>3)</sup> Auerbach. Ann. d. Ph. 3, p. 108. 1900.



оправдались: пока констатировано только отсутствіе пропорціональности съ модулемъ Юнга. Такъ какъ при срѣзываніи стружки съ металла происходитъ сдвигъ, какъ это показали опыты Смита надъ строганіемъ стали, то можно ожидать простого соотношенія между твердостью и коэффициентомъ сдвига, но пока еще не накопились числа для провѣрки этого предположенія. — Разныя попытки опредѣлить понятіе о твердости численными коэффициентами, на основаніи опыта, собраны въ книгѣ Мартенса «Materialienkunde für d. Maschinenbau», p. 235.

В. Лермантовъ.

## Сопротивленіе электрической искры.

Нерѣдко рассматриваютъ искру, какъ проводникъ, пропускающій токъ чрезъ себя, имѣющій въ каждый моментъ опредѣленное омическое сопротивление.

Проводимость искры іоннаго характера, т. е. представляетъ собою переносъ электричества газіонами или іонизированною пылью и парами, металлическихъ электродовъ искры; эти іонизированныя частицы образуются тѣмъ электрическимъ полемъ, которое необходимо для начала искры, а, можетъ быть, и различными процессами во время существованія искры, какъ напр. такъ называемыми Видемановыми лучами. Во всякомъ случаѣ сопротивленіе данной, существующей уже искры зависитъ отъ разности потенциаловъ, подъ которой находится искровой промежутокъ въ данный моментъ; если мы будемъ увеличивать эту разность потенциаловъ, то сопротивленіе сначала окажется уменьшающимся, а затѣмъ увеличивающимся; таково свойство іонизированнаго слоя газа, открытое впервые А. Г. Столѣтовымъ въ 1890 г. при изслѣдованіи тока чрезъ газъ, іонизированный свѣтомъ. Но во всѣхъ опытахъ съ искрою, она находится подъ переменною разностью потенциаловъ (обыкновенно колебательнаго характера); поэтому при измѣреніи сопротивленія искры получается для него нѣкоторая *средняя* величина, зависящая не только отъ длины искры, формы ея электродовъ и проч. ея условій, но и отъ закона измѣненія разности потенциаловъ въ цѣпи. Отсюда слѣдуетъ, что можно для одной и той же искры получить различныя сопротивленія при различіи въ свойствахъ цѣпи, питающей искру.

Второе замѣчаніе: А. Г. Столѣтовъ въ упомянутыхъ выше изслѣдованіяхъ показалъ, что сопротивленіе слоя іонизированнаго газа можетъ и уменьшаться при увеличеніи его длины (при прочихъ равныхъ условіяхъ<sup>1)</sup>). По теоріи Дж. Дж. Томсона, это явленіе происходитъ въ томъ случаѣ, если во всемъ объемѣ іонизированнаго газа дѣйствуетъ іонизирующій агентъ, за каковой въ искрѣ можетъ быть считаема Видеманова радіація, или ея же собственные ультрафіолетовые лучи. Когда эти агенты дѣйствуютъ, какія обстоятельства ихъ

<sup>1)</sup> Напомнимъ, что мы не говоримъ здѣсь о зависимости искрового потенциала отъ длины искры; онъ даетъ начало свойству проводимости искрового промежутка, но мы не знаемъ, какъ отъ него зависитъ величина этой проводимости.

усиливают—неизвѣстно; но и въ нихъ, очевидно, лежитъ причина разногласія результатовъ относительно измѣненія сопротивленія искры съ ея длиною.

Наконецъ, отмѣтимъ, что проводимость іонизированнаго газа—свойство длящееся, хотя бы и очень короткое время; поэтому въ каждый моментъ сопротивленіе искры зависитъ отъ того, что происходило въ предыдущій моментъ; отсюда происходитъ нѣкоторая разность фазъ между сопротивленіемъ искры и разностью потенциаловъ даннаго момента, налагающаяся на разность фазъ между токомъ и электродвижущею силою въ цѣпи колебаній. Во всей этой сложности разобраться, конечно, еще невозможно; большинство авторовъ, измѣрившихъ «сопротивленіе» искры, обозначаетъ этимъ словомъ то упрощенное понятіе, которое кладется въ основу ихъ изслѣдованій; только Линдеманъ <sup>1)</sup> даетъ нѣкоторое теоретическое обоснованіе своихъ результатовъ, опираясь на аналогію искрового промежутка съ газовымъ слоемъ вольтовой дуги, изученной Дудделемъ.

Въ дальнѣйшемъ мы будемъ обозначать длину искры чрезъ  $l$ , ея сопротивление— $x$ , сопротивленіе металлической части цѣпи  $r$ , ея самоиндукцію и емкость чрезъ  $L$  и  $C$ .

Измѣреніе  $x$  производится по двумъ методамъ:

I. Линдеманъ (*l. c.*) опредѣлялъ энергію, выдѣляющуюся въ искрѣ при разрядѣ Лейденской банки. Этотъ старинный методъ Рисса былъ усовершенствованъ авторомъ слѣдующимъ образомъ; болометрическимъ способомъ Пальцова и Рубенса <sup>2)</sup> измѣнялось джоулево тепло въ нѣкоторой части металлической цѣпи разряда; по этому данному вычислялось тепло  $w$ , выдѣляемое во всемъ металлическомъ проводникѣ цѣпи, какъ пропорціональное ея сопротивленію (законъ Джоуля для тока, равноплотнаго по всей цѣпи); эта величина вычиталась изъ убыли энергіи заряда банки за время ея разряда, т. е. изъ

$$w_1 = \frac{V_0^2 - V_1^2}{2C},$$

гдѣ  $V_0$  и  $V_1$  означаютъ первоначальный и остаточный потенциалы банки. Разность

$$w_1 - w = f$$

и представляетъ собою энергію, выдѣленную въ искрѣ. Авторъ полагалъ, что эта энергія есть просто джоулево тепло, и получалъ  $x$  по формулѣ:

$$x : r = f : w.$$

Опыты Линдемана дали слѣдующіе результаты: при увеличеніи  $l$  отъ 0,67 мм. до 2,24 мм.  $x$  уменьшается съ 2,72  $\omega$  до 1,78  $\omega$ ; при этомъ, конечно, уменьшается и отношеніе  $f/w$ .  $C$  было = 0,00496 микрофарды. Должно замѣтить, что, увеличивая  $l$ , авторъ увеличивалъ и  $V_0$  (искровой потенциалъ), причемъ періодъ колебаній оставался почти неизмѣннымъ, т. к.  $L$  и  $C$  не измѣнялись, а сопротивленіе цѣпи (третья величина, отъ которой зависитъ періодъ) мало измѣнялось, т. к.  $r$  уже было = 20,03  $\omega$ ; такимъ образомъ въ этихъ опытахъ  $x$  могло уменьшаться отъ увеличенія средней величины разности потенциаловъ, подъ которой находился искровой промежутокъ.

<sup>1)</sup> Lindemann. Ann. d., Phys. 12 p. 1012. 1903.

<sup>2)</sup> Paalzow u. Rubens. Wied. Ann. 37, p. 529. 1889.



При указанномъ увеличеніи  $l$ ,  $\frac{V_1}{V_0}$  уменьшалось съ 0,2 до 0,16; т. е. при болѣе длинной искрѣ болѣе использовалось іонное состояніе искрового промежутка.

Бателли и Магри <sup>1)</sup> измѣряли  $x$  тоже калометрическимъ методомъ; они не наблюдали уменьшенія сопротивленія искры съ длиною, но замѣтили лишь, что  $x$  растетъ медленнѣе (всегда меньше 1  $\omega$ ), чѣмъ увеличивается  $l$  (1—5 мм.); С у нихъ измѣнялось отъ 0,015 до 0,08 микроф. Но Бернацкій <sup>2)</sup> замѣтилъ уменьшеніе  $x$  съ увеличеніемъ  $l$ ; такъ, вращая машину Теплеръ-Фосса, онъ получалъ между шариками ея кондукторовъ при разстояніи между ними въ 1 см. перемежающуюся искру постояннаго направленія, которая съ увеличеніемъ искрового промежутка обращалась въ блестящую искру колебательнаго разряда. Какъ извѣстно, Федерсенъ открылъ, что при уменьшеніи сопротивленія разрядной цѣпи перемежаційся разрядъ обращается въ колебательный.

Вѣроятно, ни при какихъ условіяхъ опыта не можетъ быть наблюдаемо безпредѣльное уменьшеніе  $x$  съ увеличеніемъ  $l$ ;  $x$  должно имѣть нѣкоторое минимальное значеніе при извѣстной  $l$ ; эта длина  $l$  представляетъ собою поворотный пунктъ въ явленіяхъ, производимыхъ искрою. Нѣчто, относящееся сюда, наблюдалъ г. Щегляевъ, правда, при довольно сложной постановкѣ опыта <sup>3)</sup>.

Далѣе Линдеманъ нашелъ, что съ увеличеніемъ  $r$  (5,35—20,03  $\omega$ ) увеличивается  $x$  (2,01—2,58  $\omega$ ) и въ то же время уменьшается  $f/w; V_1/V_0$  увеличилось при этомъ съ 0,16 до 0,20;  $l = 0,78$  мм. Вся совокупность этихъ явленій была наблюдаема и Гейдвейлеромъ въ 1890 г. при совершенно другихъ  $r$  (до 19,6 мегомовъ).

Наковецъ Линдеманъ наблюдалъ уменьшеніе сопротивленія искры съ возрастаніемъ разряжающейся емкости; его опыты для не очень большихъ емкостей ( $\leq 0,0159$  м.—ф.) выражаются положеніемъ:  $x$  обратно пропорціонально  $\sqrt{C}$ ; одновременно съ этимъ наблюдалось, конечно, ( $r = \text{пост.}$ ) и уменьшеніе  $f/w$ . Уменьшеніе  $x$  съ возрастаніемъ  $C$  было наблюдаемо многими и представляетъ собою наиболѣе твердо установленный фактъ; такъ Домалипъ и Колачекъ <sup>4)</sup> нашли совершенно другимъ методомъ (см. II), что при увеличеніи  $C$  вдвое сопротивленіе искры уменьшается на 27% (съ 20 до 14,6  $\omega$ ); но авторы не принимали во вниманіе длину искры. Слѣдуетъ замѣтить, что при увеличеніи  $C$  напр. въ  $k$  разъ, средняя эл.—дв. сила въ цѣпи увеличивается въ  $\sqrt{k}$  разъ, такъ какъ періодъ возрастаетъ лишь въ  $\sqrt{k}$  разъ ( $V_0$  предполагается неизмѣннымъ, какъ и  $l$ ), и въ то же время разность фазъ тока и эл.—дв. с. уменьшается.

II. Второй способъ измѣренія  $x$  основанъ на опредѣленіи коэффиціента затуханія въ цѣпи электрическихъ колебаній; по теоріи Томсона этотъ коэффиціентъ равенъ  $\frac{r'}{2L}$  гдѣ  $r'$  полное сопротивленіе цѣпи; опредѣливъ

<sup>1)</sup> Batelli u. Magri. Phys. Zeitschr. 4, p. 189. 1902/3

<sup>2)</sup> Biernacki. Journ. d. Phys. 4, p. 474. 1895.

<sup>3)</sup> Вл. Щегляевъ. О разрядахъ конденсатора при помощи искры. СПб. 1900.

<sup>4)</sup> Domalip u. Koláček. Wied. Ann. 57, p. 731. 1896.



коэффициентъ затуханія, мы узнаемъ  $r'$ ; если въ цѣпи колебаній имѣется искровой промежутокъ, то его  $x$  узнается по формулѣ

$$x = r' - r.$$

По основной идеѣ этотъ способъ не отличается отъ калориметрическаго; та часть затуханія, которая происходитъ отъ разсѣянія энергіи въ искрѣ, предполагается такимъ же Джоулевымъ тепломъ, какое въ теоріи Томсона рассчитывается въ металлическомъ проводникѣ; т. е.  $x$  предполагается металлическимъ сопротивленіемъ. Но методы измѣренія  $x$ , конечно, совершенно другіе.

Такъ, Траубриджъ <sup>1)</sup> измѣрялъ затуханіе, считая число искръ (т. е. полуперіодовъ), даваемыхъ колеблющеюся цѣпью; онъ нашелъ  $x$  ок. 2—3  $\omega$ . Боларъ <sup>2)</sup>, измѣряя интегральный эффектъ въ цѣпи колебанія (электрометрически), нашелъ, что при увеличеніи  $l$  съ 1 мм. до 10 мм. коэффициентъ затуханія сначала увеличивается (до  $l = 7$  мм), затѣмъ уменьшается; онъ объяснилъ увеличеніе затуханія увеличеніемъ энергіи, идущей на образованіе искры, а уменьшеніе—уменьшеніемъ радіаціи искры съ удлиненіемъ ея. Слаби <sup>3)</sup> поступилъ еще иначе: въ цѣпь колебаній послѣдовательно съ искрою, служащею, какъ обыкновенно, первымъ толчкомъ колебаній, и питаемой индукціонной катушкой, онъ ввелъ второй искровой промежутокъ, шунтированный реостатомъ (растворъ мѣднаго купороса) въ 4100  $\omega$ . При распредѣленіи потенціала въ цѣпи, до начала колебаній, этого второго искрового промежутка какъ бы не существуетъ; колебательный же разрядъ, по мнѣнію автора, проходитъ по нему, минуя шунтъ. Въ цѣпь колебаній включенъ амметръ, дающій интеграль токъ. Замыкая затѣмъ второй искровой промежутокъ на короткую, Слаби вводилъ въ колебательную цѣпь угольное сопротивленіе такой величины, чтобы получилось прежнее показаніе на амметрѣ; сопротивленіе этого угла считалось равнымъ  $x$  той искры, которую онъ замѣщаетъ. Слаби получилъ ( $C = 0,0004$  м.-ф.)  $x = 0,72 \omega$  при  $l = 1,7$  мм. и  $5,04 \omega$  при  $l = 4$  мм.; При  $C = 0,0012$  м.-ф.  $x = 2\omega$  для  $l = 5$  мм.; онъ нашелъ, что  $x$  зависитъ отъ матеріала электродовъ искры и оказывается наименьшимъ при электродахъ изъ кадмія. Относительно способа замѣщенія замѣтимъ, что трудно ожидать, чтобы характеръ колебаній, явленія, происходящія въ основной искрѣ, не измѣнились отъ замѣны второй искры ( $x$  которой измѣняется) реостатомъ.

Бьеркнесъ въ своемъ извѣстномъ изслѣдованіи электрическаго резонанса <sup>4)</sup> далъ способъ опредѣленія коэффициентовъ затуханія двухъ цѣпей, дѣйствующихъ одна на другую, какъ вибраторъ на резонаторъ; затуханія опредѣляются измѣреніями на кривой резонанса, выражающей законъ измѣненія интегральнаго эффекта или амплитуды колебаній резонатора съ удаленіемъ его періода отъ консонанса (при постоянномъ вибраторѣ). Бьеркнесъ самъ нашелъ, что затуханіе увеличивается съ длиною искры, но за-

<sup>1)</sup> Truwbidge. Phil. Mag. 1891.

<sup>2)</sup> Beaulard. C. R. 133, p. 356. 1901.

<sup>3)</sup> Проф. А. Слаби. Работы по безпроводной телеграфіи. Пер. С. Н. Петрова подъ ред. проф. А. С. Попова. СПб. 1905. Стр. 57.

<sup>4)</sup> Bjerknæs. Wied. Ann. 44, p. 85. 1891 и 55, p. 121. 1895.

мѣтилъ нѣкоторую спутанность въ этомъ вопросѣ; онъ опредѣлилъ  $x=11\omega$ , при  $l=0,7$  мм.

Симонсъ <sup>1)</sup> воспользовался идеей Бьеркнеса, примѣнивъ ее къ способу замѣщенія; его вибраторъ кромѣ искры, возбуждающей колебанія и соединенной съ обоими зажимами индукціонной катушки, заключалъ въ себѣ вторую последовательную съ первой искру, оба электрода которой были присоединены къ одному и тому же зажиму катушки; при зарядѣнн цѣпи оба эти электрода одинъ и нтъ и тотъ же потенциалъ, колебательный же разрядъ образуетъ между ними искру,  $x$  которой участвуетъ въ затуханн вибратора. Резонаторомъ служилъ волномѣръ Сименса (Доница <sup>2)</sup>); измѣняя его періодъ въ обѣ стороны отъ консонанса, получаемъ изъ показаній его интегрирующаго прибора кривую резонанса. Затѣмъ электроды второй искры вибратора соединяются на короткую, и въ него вводится графитовое сопротивление такой величины, при которой волномѣръ даетъ прежнюю кривую; это обстоятельство показываетъ, что вибраторъ получилъ прежнее затуханіе, т. е. обладаетъ прежнимъ сопротивленіемъ.

Симонсъ получилъ, что при  $C=0,0015$  м.-ф. и  $l=1$  мм.  $x=2,2\omega$ ; при  $C=0,0101$  и  $l=4$  мм. сопротивление искры (бѣлой и трещащей)  $=0,05\omega$ , а при  $l=13$  мм.,  $x$  едва  $=0,16\omega$ . Сопротивленіе искры, по Симонсу, пропорціонально  $l$ .

Въ нижеслѣдующихъ работахъ авторы вычисляютъ коэффициенты затуханія по методу Бьеркнеса, не искажая его способомъ замѣщенія. Ограничиваясь опредѣленіемъ затуханія цѣпи колебаній при различныхъ искрахъ (вопросъ очень важный для современной телеграфіи безъ проводовъ), они лишь мимоходомъ вычисляютъ сопротивление искры.

Такъ Ремпъ <sup>3)</sup>, изслѣдуя кривую резонанса, полученную съ помощью болометра Пальцова и Рубенса, нашелъ, что декрементъ <sup>4)</sup>, при данной  $l$ , убываетъ съ увеличеніемъ  $C$  и особенно быстро при  $C < 0,002$  м.—ф.; съ другой стороны, при данной  $C$  декрементъ имѣетъ наименьшее значеніе при опредѣленной  $l$  (2 — 5 мм.); этотъ минимумъ особенно рѣзокъ для  $C < 0,0005$  м.-ф. Съ увеличеніемъ  $L$  декрементъ нѣсколько увеличивается,  $r'$ —значительно возрастаетъ и особенно при  $l$  большихъ той длины, при которой декрементъ минималенъ. При  $l > 1$  см. съ увеличеніемъ радіусовъ электродовъ искры декрементъ увеличивается. Сопротивленіе искры до 5 мм. длиною оказывалось въ предѣлахъ 1,6—0,52  $\omega$ ;  $x$  увеличивается съ  $r$ .

Друде <sup>5)</sup> упростилъ методу Бьеркнеса соотвѣтственно специальнымъ условіямъ своего резонатора; интегрирующимъ приборомъ въ резонаторѣ служилъ термоэлементъ Клеменича <sup>6)</sup>. Друде также нашелъ, что декрементъ цѣпи съ искрою получаетъ наименьшую величину при нѣкоторой опредѣленной длинѣ искры; эта наибыгоднѣйшая  $l$  зависитъ отъ  $C$  и  $L$ ;

<sup>1)</sup> Simons. Ann. d. Phys. 13, p. 1044. 1904.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 37 (2), p. 238. 1905.

<sup>3)</sup> Rempp. Ann. d. Phys. 17, p. 627. 1905.

<sup>4)</sup> Т. е. коэффициентъ затуханія, помноженный на періодъ.

<sup>5)</sup> Drude. Ann. d. Phys. 15, p. 709. 1904.

<sup>6)</sup> Колебательный токъ нагреваетъ спай желѣза и константана; температура спая указывается чувствительнымъ гальванометромъ.



декрементъ уменьшается съ увеличеніемъ  $C$  и увеличивается въѣстъ съ  $L$ ; мѣриломъ значенія этихъ факторовъ, по Друде, служить отношеніе  $\frac{C}{L}$ ; такъ при  $\frac{C}{L} = 18$  (обѣ величины въ см.) наивыгоднѣйшая  $l = 1-2$  мм. При большемъ  $\frac{C}{L}$ ,  $x = 0,18 \omega$  ( $l = 1,8$  мм.); при маломъ,  $x = 2,1 \omega$  ( $l = 1,4$  мм.).

Друде пользовался лишь цинковыми электродами искры, такъ какъ они втеченіе недѣли не требовали очистки. Ф. А. Миллеръ <sup>1)</sup> по методу Друде изслѣдовалъ зависимость декрементовъ отъ матерьяла электродовъ искры; онъ нашелъ, что при электродахъ изъ  $Al$ ,  $Zn$ ,  $Pt$ ,  $Kd$  и  $Ag$  существуетъ наивыгоднѣйшая искра, и что наименьшій декрементъ можно получить при искрѣ съ золотыми электродами; остальные металлы въ этомъ послѣднемъ отношеніи располагаются въ указанномъ выше порядкѣ.

Необходимо отмѣтить, что опредѣленіе коэффициента затуханія въ цѣпи колебаній тогда только даетъ возможность вычислить  $r'$  и  $x$ , если затуханіе происходитъ только отъ джоулева нагрѣванія цѣпи, если затуханіе отъ излученія (къ которому не примѣнима формула  $\frac{r'}{2L}$ ) ничтожно; поэтому изслѣдуемой цѣпи придаютъ форму проводника, «замкнутого» на конденсаторъ. Кромѣ того есть вѣроятность, что, измѣняя  $C$  и  $L$  разрядной цѣпи, мы измѣняемъ работу питающей ее индукціонной катушки; въ виду этого и Ремпъ, и Друде производили свои измѣренія не съ одною, а съ нѣсколькими, разной величины, катушками и со статической машиною. Когда результаты при такихъ различныхъ источникахъ энергіи оказываются качественно сходными, тогда только можно утверждать, что измѣненія въ искрѣ происходятъ отъ измѣненія въ свойствахъ разрядной цѣпи, а не отъ непостоянства въ дѣйствіи питающаго прибора.

Противъ точныхъ и обширныхъ изслѣдованій Ремпа и Друде можно возразить лишь тѣмъ, что въ дѣйствительности къ колебательной цѣпи съ искрою непримѣнима формула Томсона; опыты Рихарца и Циглера <sup>2)</sup> и Ценнека <sup>3)</sup> показали, что амплитуда колебаній въ такой цѣпи убываетъ не по логарифмическому закону, какъ того требуетъ теорія Томсона, а скорѣе по закону пропорціональности со временемъ. Сопротивленіе искрового промежутка какъ бы увеличивается къ каждому слѣдующему періоду.

В. К. Л.

## Электролитическіе выпрямители.

Въ 1848 г. Буффъ <sup>4)</sup> первый нашелъ, что, если помѣстить тонкую мѣдную палочку въ растворъ мѣднаго купороса въ качествѣ *анода*, то поляризаціонное сопротивленіе чрезвычайно возрастаетъ—сравнительно съ тѣмъ, которое наблюдалось въ случаѣ палочки катода. Онъ приписалъ это явленіе влія-

<sup>1)</sup> Ф. А. Миллеръ, Изв. СПБ. Политехн. Инст. 1905.

<sup>2)</sup> Richarz u. Ziegler. Ann. d. Phys. 1, p. 468. 1901.

<sup>3)</sup> Zenneck. Ann. d. Phys. 13. p. 822. 1904.

<sup>4)</sup> Buff. Pogg. Ann. 73, p. 508. 1848.



нiю темнаго осадка, получившагося на палочкѣ; осадокъ онъ принялъ за окись. Тотъ же авторъ въ 1857 г. <sup>1)</sup> нашелъ, что, если *анодомъ* служить алюминiй въ разбавленной сѣрной кислотѣ, то можетъ проходить лишь чрезвычайно слабый токъ, и анодъ покрывается темнымъ налетомъ. Налетъ этотъ, который нѣкоторые принимали за закисъ алюминiя, состоитъ, какъ показалъ Норденъ <sup>2)</sup> изъ гидрата окиси алюминiя  $Al(OH)_3$ . Указанное явленiе Поллакъ и Грець примѣнили къ выпрямленiю переменнаго тока, употребляя элементъ, въ которомъ одинъ электродъ алюминiевый, другой угольный, а электролитомъ служить разбавленная сѣрная кислота. Вильсонъ показалъ, что такой выпрямитель можетъ дѣйствовать вполне исправно, если перiодъ тока не менѣе  $\frac{1}{16}$  секунды. При меньшихъ перiодахъ выпрямленiе не полное. Тѣмъ же свойствомъ обладаютъ и нѣкоторые другiе металлы, но въ меньшей степени. Фишеръ <sup>3)</sup> въ 1903 г. нашелъ, что, если помѣстить мѣдную проволоку въ качествѣ *анода* въ растворъ сѣрной кислоты, то она покрывается темнымъ налетомъ (который онъ принимаетъ за пылеобразную мѣдь), и сила тока много меньше, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда проволока является катодомъ. При болѣе сильномъ токѣ налетъ разрушался. Подробнѣе изслѣдовалъ это явленiе Гольцъ <sup>4)</sup>.

Онъ нашелъ, что свойствомъ неодинаковой проводимости въ зависимости отъ того, будетъ ли проволока анодомъ или катодомъ, когда другимъ электродомъ служить пластинка съ большою поверхностью изъ того же металла, обладаютъ кромѣ извѣстнаго этимъ свойствомъ  $Al$  еще слѣдующiе металлы:  $Fe$ ,  $Pb$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Bi$  и  $Sb$  въ слабомъ растворѣ сѣрной кислоты и нѣкоторыхъ солей при незначительныхъ напряженiяхъ (1 — 4 вольта) и  $Cu$  въ  $CuSO_4$  и  $CuCl_2$  при нѣскольکو большихъ напряженiяхъ (5—8 вольтъ). Для  $Fe$  въ сѣрной кислотѣ при напряженiи, создаваемомъ однимъ элементомъ Лекланшэ, показанiя гальванометра были: 1% кислота при маломъ *катодѣ* 16 дѣлений, 10% кислота при маломъ *катодѣ*—60 дѣлений, въ обоихъ случаяхъ при маломъ *анодѣ* тока *нѣтъ*. Для желѣза въ насыщенномъ растворѣ сѣрнокислаго желѣза при маломъ *катодѣ* 16, при маломъ *анодѣ* 0,2. При болѣе высокихъ напряженiяхъ явленiе не столь ясно. Подобные же результаты получаются и при другихъ металлахъ. Особаго интереса заслуживаетъ результатъ, полученный съ серебромъ.

Для  $Ag$  въ разбавленной сѣрной кислотѣ получились числа при одномъ элементѣ: 0,1% кислота 1 и 0,3, 1% кислота 4 и 0,4 (первое число—когда малъ *катодъ*, второе—*анодъ*). Если же электролитомъ служить растворъ ляписа, то въ тѣхъ же условiяхъ получаемъ числа 6 и 15, т. е. отношенiе меньше единицы. При болѣе высокомъ напряженiи отношенiе обращается и для 0,1% раствора сѣрной кислоты. Для проволоки изъ алюминiя при не особенно большихъ напряженiяхъ получается полное выпрямленiе, если же вмѣсто проволоки взять пластинку въ 5 мм. ширины, то токъ проходитъ при обоихъ направленiяхъ, но въ томъ случаѣ, когда полоска изъ алюминiя—анодъ

<sup>1)</sup> Buff. Lieb. Ann. 102, p. 296. 1857.

<sup>2)</sup> Norden. Zeitsch. f. Elektrotechnik 6. pp. 159 и 188. 1899—1900.

<sup>3)</sup> Fischer. Zeitschr. f. Elektrotechn. 9, p. 57. 1903.

<sup>4)</sup> Holtz. Phys. Zeitschr. 6, p. 480. 1905.

раза въ 2—3 слабѣе. Для алюминія въ растворѣ хлористаго алюминія отношеніе обращается, и токъ меньше въ 20—25 разъ, если проволока катодъ. Какой-либо теоріи для объясненія этихъ свойствъ Гольцъ не даетъ.

Далѣе изслѣдованіемъ алюминіеваго анода занимались Тэйлоръ и Инглисъ<sup>1)</sup>, Они нашли, что, если въ электролитѣ существуютъ кромѣ іоновъ  $SO_4$  еще въ достаточномъ количествѣ іоны  $Cl$ ,  $Br$ ,  $S$ ,  $CN$ ,  $ClO_3$  и нѣкоторые другіе, то токъ проходитъ свободно черезъ выпрямитель съ алюминіевымъ анодомъ. Измѣряя диффузію солей съ аніонами  $Cl$ ,  $Br$ ,  $ClO_3$  и  $SO_4$  они нашли полное соотвѣтствіе между возрастаніемъ сопротивленія и медленностью диффузіи черезъ пленку изъ гидрата окиси алюминія. Затѣмъ авторы рѣшили отдѣлить пленку отъ электрода. Для этого они взяли два платиновыхъ электрода, отдѣленные другъ отъ друга пористой перегородкой, въ которой получался гидратъ окиси алюминія. Явленіе неодинаковой проводимости получалось вполне, причѣмъ прибавленіе указанныхъ іоновъ  $Cl$ ,  $Br$  и т. д. въ электролитъ всегда замѣтно уменьшало это явленіе. Электролитами служили по одну сторону перегородки сѣрноокислый алюминій, по другую растворъ аміака. Наблюдая быстроту реакціи между  $Al$  и  $H_2SO_4$ , чистой или смѣшанной съ солями  $KCl$  и  $KBr$  и т. д., они нашли, что всѣ іоны, которые уменьшаютъ явленіе выпрямленія, увеличиваютъ скорость реакціи. Авторы объясняютъ явленіе алюминіеваго выпрямителя тѣмъ, что различныя іоны имѣютъ различныя способности проникать черезъ пленку гидрата окиси алюминія. Напримѣръ іонъ  $SO_4$  почти совсѣмъ не можетъ проникать черезъ эту пленку, чѣмъ и объясняется очень большее сопротивленіе элемента, когда анодомъ служитъ алюминій. Авторы отвергаютъ возможность объяснить это явленіе тѣмъ, что при одномъ направленіи тока пленка образуется, а при другомъ разрушается, такъ какъ тогда послѣ коммутирования тока онъ долженъ былъ бы возрастать весьма медленно, по мѣрѣ разрушенія пленки; на дѣлѣ же онъ возрастаетъ непосредственно послѣ коммутирования, что вполне согласно съ ихъ теоріей, по которой іонъ  $H$  свободно проникаетъ сквозь пленку къ алюминіевому катоду и, обращаясь здѣсь въ газъ, разрушаетъ пленку.

Болѣе развилъ теорію алюминіеваго выпрямителя Кукъ<sup>2)</sup>. Онъ измѣрялъ прямую и обратную электродвижущую силу, заряжая ими эталонъ-конденсаторъ и разряжая его черезъ баллистическій гальванометръ. Онъ нашелъ, что большее кажущееся сопротивленіе элемента, составленнаго изъ алюминіеваго и угольнаго электродовъ въ растворѣ квасцовъ, когда алюминій служитъ анодомъ, зависитъ отъ весьма высокой обратной электро-движущей силы, доходящей до 85—90% приложенной разности потенціаловъ. Дѣйствительное сопротивленіе элемента не особенно значительно и измѣняется съ величиной приложенной электро-движущей силы; но при опредѣленной, критической разности потенціаловъ это сопротивленіе сильно падаетъ, что авторъ объясняетъ кристаллизаціей пленки. Онъ даетъ также теорію электролитическаго выпрямителя. Всякій разъ, когда кислородъ является первичнымъ или вторичнымъ продуктомъ, выдѣляющимся на анодѣ, послѣдній покрывается пленкой гидрата окиси алюминія, представляющей столь высокое сопротивленіе для прохода аніоновъ (въ данномъ случаѣ  $SO_4$ ), что ее можно разсматривать, какъ

<sup>1)</sup> Taylor and Inglis. Phil. Mag. (6) 5, p. 301. 1903.

<sup>2)</sup> Cook. Phys. Review. 18, p. 23. 1904 и 20, p. 312. 1905.



діелектрикъ. Такимъ образомъ у насъ получается конденсаторъ, въ которомъ анодъ и электролитъ служатъ обкладками, причемъ аніонъ электролита представляетъ отрицательный зарядъ. Потенціалъ на этомъ конденсаторѣ долженъ быть ниже нѣкотораго критическаго, при которомъ пленка кристаллизуется, и явленіе начинаетъ исчезать. Когда токъ пущенъ въ обратномъ направленіи, то іоны Н, проходя свободно черезъ пленку, обращаются въ газъ въ промежуткѣ между электродами и пленкой, разрываютъ послѣднюю и предоставляютъ алюминію дѣйствию электролита. При перемѣнномъ токѣ пленка дѣлаетъ себя, какъ полупроницаемая мембрана, пропуская черезъ себя іоны Н и не пропуская черезъ себя отрицательные іоны О или  $\text{SO}_4$ . Когда наступаетъ критическій потенциалъ, пленка кристаллизуется, и выпрямленіе начинаетъ исчезать.

Взглядъ, что обратная электро-движущая сила, когда на пленку идутъ іоны  $\text{SO}_4$ , зависитъ отъ непроницаемости пленки для этихъ іоновъ, и что исчезновеніе этой обратной электродвижущей силы, когда на пленку идутъ іоны Н, происходитъ отъ того, что пленка проницаема для этихъ іоновъ, находитъ себѣ подтвержденіе въ работахъ Шаноза <sup>1)</sup> съ нѣкоторыми другими пленками. Онъ составлялъ такую цѣпь  $[\text{Zn SO}_4 | \text{Na}_2 \text{SO}_4 | \text{H}_2\text{O} | \text{Na}_2 \text{SO}_4 | \text{Zn SO}_4]$ ; электродвижущей силы въ ней, конечно, нѣтъ. Тогда на границѣ, отмѣченной двумя чертами, онъ помѣщалъ мембрану изъ пергамента, пузыря, желатины, пористой глины и т. пол. и наблюдалъ получающуюся электро-движущую силу, которая была, впрочемъ, весьма не велика, едва достигая величины 133 милливольтъ. Въмѣсто  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  примѣнялось и  $\text{H}_2 \text{SO}_4$ . Величина электро-движущей силы зависитъ отъ относительнаго положенія пленки,  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  и воды. Шанозъ такимъ образомъ объясняетъ появленіе разности потенциаловъ: болѣе подвижной іонъ проникаетъ внутрь мембраны и остается въ ней, другой же, не будучи въ состояніи проникнуть внутрь мембраны, остается въ электролитѣ и составляетъ, вмѣстѣ со первымъ іономъ, двойной электрическій слой на границѣ мембраны. Это то же самое явленіе, что и въ электролитическомъ выпрямителѣ, только въ послѣднемъ сила, толкающая іоны, ведетъ къ пленкѣ либо одинъ аніонъ, не могущій проникнуть сквозь пленку и образующій съ электродомъ конденсаторъ, дающій обратную электро-движущую силу, либо одинъ катионъ Н, который проникаетъ сквозь пленку и разрушаетъ ее. Онъ свободно проходитъ сквозь пленку, не застревая въ ней, какъ въ опытахъ Шаноза, благодаря большей силѣ, толкающей его впередъ, по направленію къ катоду. Какъ въ опытахъ Шаноза, такъ и въ опытахъ Кука играетъ роль іонъ  $\text{SO}_4$ , который, по мнѣнію Тэйлора и Инглиса, наименѣе способенъ проникать сквозь пленку. Хотя Шанозъ и упоминаетъ объ опытахъ со солями, имѣющими другіе кислотные радикалы, но не приводитъ результатовъ и лишь говоритъ, что они зависятъ отъ природы электролита. Въ его опытахъ также іонъ  $\text{SO}_4$  оказывается менѣе способнымъ проникать сквозь пленку, такъ какъ содержащій этотъ іонъ сѣрнокислый натрій заряжается отрицательно.

Возможно, что подобную же теорію можно приложить и къ другимъ выпрямителямъ, найденнымъ Гольцомъ.

А. Р.

<sup>1)</sup> Chanoz С. R. 141, р. 184 и 243. 1905.



## Новый приборъ для добыванія жидкаго воздуха и для получения изъ него азота и кислорода <sup>1)</sup>).

Какъ извѣстно, охлажденіе газа въ машинѣ Линде происходитъ на счетъ внутренней работы, которую производитъ расширяющійся газъ; внѣшней работы, подобной той, которую производятъ компрессоры, нагнетающіе газъ, этотъ послѣдній при своемъ расширеніи не производитъ; процессъ этотъ типично необратимый и поэтому съ весьма ограниченной производительностью. Чтобы поднять производительность и уменьшить бесполезную затрату работы, можно заставить газъ совершать также и внѣшнюю работу, напр. двигать нагруженный поршень. На пути къ осуществленію этой идеи стояли препятствія отчасти технического, отчасти же принципиальнаго свойства. Къ первымъ относится смазка машины, въ частности поршня, для которой самымъ пригоднымъ оказался нефтяной эфиръ: ко вторымъ слѣдуетъ причислить то обстоятельство, что около точки ожиженія газа, послѣдній сжимается далеко не по закону Бойля-Мариотта, и не можетъ производить сколько нибудь значительной внѣшней работы. Это второе затрудненіе было обойдено въ машинѣ Ж. Клода при помощи простого приспособленія.

Представимъ себѣ двойной змѣевикъ, какъ и въ машинѣ Линде, съ обратнымъ токомъ охлажденнаго газа. Воздухъ, сжатый компрессоромъ до 40 атм. (въ машинѣ Линде до 200 атм.), идетъ по внутреннему каналу змѣевика и, дойдя до конца, расширяется, продвигая передъ собой поршень, причемъ производится работа и потому быстрое охлажденіе до температуры жидкаго воздуха. Сначала предполагалось ожижать воздухъ въ цилиндрѣ поршня, причемъ остатокъ воздуха поступалъ во внѣшній каналъ змѣевика и направлялся назадъ къ компрессору, охлаждая по пути сжатый воздухъ во внутреннемъ каналѣ. Оказалось, что при этомъ получается слишкомъ много холода: сжатый воздухъ около конца внутренняго канала охлаждается до  $130^{\circ}$ , что уже близко къ температурѣ кипѣнія при 40 атм., и потому представляетъ изъ себя паръ, который весьма близокъ къ насыщенію и не можетъ произвести внѣшней работы. Поэтому машина Клода устроена такъ, что въ цилиндрѣ воздухъ почти не ожижается и до поступленія во внѣшній каналъ змѣевика проходитъ черезъ особый холодильникъ, или «ожижатель» (*liquéfacteur*). Внутренняя камера холодильника, состоящая изъ ряда трубокъ и приемника для жидкости съ выпускнымъ краномъ, сообщается съ внутреннимъ каналомъ змѣевика и поэтому также наполнена воздухомъ при 40 атм. Воздухъ въ трубкахъ холодильника охлаждается циркулирующимъ вокругъ нихъ токомъ воздуха, вышедшаго изъ цилиндра, подъ давленіемъ переходитъ въ жидкость и стекаетъ въ приемникъ. Собственно весь процессъ ожиженія воздуха и происходитъ въ этомъ холодильнике. Изъ внѣшней камеры холодильника воздухъ попадаетъ въ змѣевикъ нѣсколько подогрѣтымъ и уже не такъ сильно охлаждаетъ сжатый воздухъ. Такимъ образомъ процессъ работы состоитъ изъ трехъ стадій: 1) расширеніе воздуха въ цилиндрѣ, 2) ожиженіе воздуха въ холодильнике подъ давленіемъ 40 атм. и 3) умѣренное охлажденіе сжатого воздуха въ змѣевикѣ.

<sup>1)</sup> G. Claude. Journ. de Phys. 5, p. 1, 1906.

Добываніе изъ жидкаго воздуха элементарныхъ газовъ, кислорода и азота, происходитъ при помощи особаго процесса фракціонной перегонки. Температура кипѣнія азота лежитъ около— $194^{\circ}$ , кислорода около— $180^{\circ},5$ . Азотъ, какъ болѣе летучая жидкость, испаряется значительно скорѣе, чѣмъ кислородъ, но по мѣрѣ бѣдненія жидкости азотомъ и возрастанія концентраціи кислорода, температура кипѣнія возрастаетъ, и процентное содержаніе кислорода въ парѣ все повышается. Концентрація отдѣльныхъ газовъ въ жидкой и газообразной фазахъ, существующихъ при различныхъ температурахъ,—строго опредѣленная. Пары жидкаго воздуха, содержащаго 21% кислорода, уносятъ 7% этого газа: когда концентрація кислорода въ жидкой фазѣ достигнетъ  $60\%$ , пары содержатъ его уже  $30\%$ . Такимъ образомъ при простой перегонкѣ сколько нибудь высокое процентное содержаніе кислорода въ жидкомъ воздухѣ можно получить только за счетъ большей потери добываемаго газа.

Обогащеніе жидкаго воздуха кислородомъ основано на томъ, что въ смѣси паровъ, приходящей въ соприкосновеніе съ жидкостью, содержащей тѣ же составныя части, концентрація ихъ устанавливается такая, какая необходима для существованія равновѣсія между жидкой и газообразной фазой. Поэтому, приводя въ соприкосновеніе газъ, богатый кислородомъ съ жидкостью, наоборотъ, бѣдной имъ, можно извлечь изъ газа большую часть кислорода и концентрировать его содержаніе въ жидкости.

Одной изъ главныхъ частей ректификаціоннаго прибора является холодильникъ, нѣсколько похожій на тотъ, который примѣняется для добыванія жидкаго воздуха. Онъ состоитъ изъ внѣшней камеры, наполненной жидкимъ воздухомъ, который испаряется и понижаетъ при этомъ температуру внутренней камеры, состоящей изъ нучка трубокъ и приѣмника для жидкости. Холодильникъ сообщается съ двойнымъ змѣевикомъ, въ наружной трубкѣ котораго циркулируетъ холодный воздухъ, выходящій изъ внѣшней камеры холодильника; внутренняя же трубка змѣвика наполнена воздухомъ подъ давленіемъ 3—4 атм. Этотъ воздухъ вступаетъ въ холодильникъ, уже охлажденный до точки ожигенія; тамъ онъ конденсируется, и первые капли жидкости оказываются наиболѣе богатыми кислородомъ. Вслѣдствіе конденсаціи первой порціи остальной газъ теряетъ нѣкоторое процентное количество кислорода. Подымаясь выше, этотъ газъ опять начинаетъ конденсироваться, выдѣляя при этомъ жидкость уже болѣе бѣдную кислородомъ. Такимъ образомъ въ каналахъ внутренней камеры холодильника на разныхъ высотахъ происходитъ конденсація пара, но на разныхъ уровняхъ продукты конденсаціи получаютъ съ различнымъ процентнымъ содержаніемъ кислорода: чѣмъ выше, тѣмъ содержаніе бѣднѣе. Капельки жидкости стекаютъ по каналамъ внизъ и при этомъ встрѣчаютъ болѣе богатый кислородомъ воздухъ, чѣмъ то соотвѣтствуетъ ихъ концентраціи. Приходя съ нимъ въ соприкосновеніе, онѣ извлекаютъ изъ него избытокъ кислорода. Въ самомъ низу концентрація кислорода въ нихъ должна оказаться такой же, какъ и въ первыхъ конденсировавшихся капляхъ свѣжаго воздуха, вступающаго въ холодильникъ. Въ верхней части холодильника газъ оказывается лишеннымъ большей части кислорода. Такимъ образомъ холодильникъ исполняетъ двѣ функціи: 1) конденсируетъ воздухъ взаимнѣ испаряющагося жидкаго воздуха во внѣшней камерѣ; 2) обогащаетъ продукты конденсаціи кислородомъ. Дальнѣйшимъ развитіемъ той же идеи служитъ ректификаціонная колонна, основанная на принципѣ дефлегматора. Она состоитъ



изъ вертикальной трубки, раздѣленной площадками на камеры, которыя сообщаются между собой при посредствѣ трубочекъ. Въ различныхъ камерахъ имѣется жидкость съ различнымъ содержаніемъ кислорода, которая, стекая внизъ, приходитъ въ соприкосновеніе съ поднимающимся кверху газомъ. Въ верхней камерѣ жидкость крайне бѣдна кислородомъ; въ нижней же, напротивъ, концентрація кислорода велика. Проходя черезъ этотъ столбъ, газъ выходитъ изъ него почти въ видѣ чистаго азота, тогда какъ внизу стекаетъ почти чистый кислородъ.

Таковы принципы, легшіе въ основу машины Клода. По вѣншему виду она состоитъ изъ машины для производства жидкаго воздуха и изъ двухъ цилиндровъ, вышиной въ 4 м.; въ одномъ изъ нихъ помѣщаются змѣевикъ и холодильникъ, въ другомъ приборы для дестилляціи жидкаго воздуха. По даннымъ изобрѣтателя, эта машина можетъ вырабатывать въ сутки (24 часа) до 1000 куб. м. кислорода, концентраціи 96—98%.

Д. Р.

### Новый масляный насосъ системы Сименсъ-Шукертъ <sup>1)</sup>).

Новый масляный насосъ Сименсъ-Шукерта представляетъ существенный шагъ впередъ сравнительно съ насосомъ «Герикъ». По типу это ротаціонный насосъ. Валъ, снабженный двумя пружинящими, плотно прилегающими къ стѣнкамъ выступами вращается въ тщательно отшлифованномъ цилиндрическомъ сосудѣ, соединенномъ съ выкачиваемымъ пространствомъ. При каждомъ оборотѣ онъ захватываетъ часть воздуха и передаетъ его черезъ масло въ другой резервуаръ, отдѣленный отъ перваго клапаномъ. Въ виду отсутствія вреднаго пространства насосъ даетъ возможность достигъ весьма значительныхъ степеней разрѣженія. По скорости дѣйствія онъ превосходить до сихъ поръ извѣстные насосы.

Ординарный насосъ Сименсъ-Шукерта въ теченіе 7 минутъ выкачиваетъ сосудъ вмѣстимостью 4 литра до 0,077 мм. Предѣлъ разрѣженія ординарнаго насоса = 0,015 мм.

Двойной насосъ Сименсъ-Шукерта въ теченіе 25—40 мин. выкачиваетъ тотъ же 4-хъ литровый резервуаръ до 0,0015 мм. Предѣлъ разрѣженія его = 0,00015 мм.

При работѣ насосъ нагревается, но очень мало (до 38° въ самомъ тепломъ мѣстѣ).

Въ движеніе онъ можетъ быть приведенъ отъ руки или посредствомъ электродвигателя. Затрата работы въ моторѣ сравнительно невелика [ $2,2A \times 110V$  при двойномъ насосѣ, и  $1,6A \times 110V$  при ординарномъ насосѣ] — меньше  $\frac{1}{4}$  лш. силы.

Большой насосъ «Герикъ» одинаковой производительности затрачиваетъ 5—6А при 125V. И по вѣсу и размѣрамъ новый насосъ гораздо легче и компактнѣе насоса „Герикъ“.

К. Б.

<sup>1)</sup> Fischer. Verh. d. D. Phys. Ges. 7, p. 383, 1905. Phys. Zft. 6, p. 868. 1905.



## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Отчетъ интернаціональной конференціи относительно электрическихъ единицъ измѣренія <sup>1)</sup>).

На электрическомъ интернаціональномъ конгрессѣ въ С. Луи въ 1904 г. было высказано пожеланіе, чтобы интернаціональная коммиссія объединила и узаконила электрическія единицы измѣреній и нормальные типы единицъ во всѣхъ странахъ. До созыва коммиссіи по инициативѣ Шарлоттенбургской Physikalisch-Technische Reichsanstalt была собрана въ октябрѣ 1905 г. предварительная интернаціональная конференція, на которой присутствовали представители Соединенныхъ Штатовъ Америки, Бельгіи, Германіи, Англіи, Франціи и Австріи.

Главные результаты работъ конференціи слѣдующіе: 1) какъ основныя единицы, установлены интернаціональные омъ и амперъ (вольтъ определяется, противно нѣкоторымъ предложеніямъ, какъ производная единица по закону Ома); 2) За нормальный элементъ принять элементъ Вестона.

Далѣе были выяснены нѣкоторыя техническія детали для устройства нормальныхъ единицъ ома и вольта и опредѣленія ампера. Въ виду того, что теперь производятся работы относительно болѣе точнаго практическаго выполненія нормальныхъ основныхъ единицъ, конференція не сочла возможнымъ назначить срокъ созыва будущей интернаціональной коммиссіи.

Д. С. Р.

### О поглощеніи газовъ углемъ.

Исслѣдованія Соссюра установили способность пористыхъ тѣлъ поглощать газы въ значительныхъ количествахъ. Величину и скорость поглощенія различныхъ газовъ *углемъ* изслѣдовалъ въ 1903 г. Гизенъ <sup>2)</sup>, пользуясь чувствительными микро-вѣсами Сальвиони.

Въ 1904 г. появилась замѣчательная работа Дьюара <sup>3)</sup>, въ которой онъ сравниваетъ поглощательныя способности угля при 0° и при —185° (жидк. возд.). Оказывается, что при низкой температурѣ уголь поглощаетъ громадныя количества газа, причемъ выделяется количество теплоты *большее*, чѣмъ при ожигеніи соответствующаго количества газа.

<sup>1)</sup> Abhandlungen der internationalen Conferenz über elektrische Masseinheiten. Berlin. 1906.

<sup>2)</sup> Giesen. Ann. d. Ph. 10, p. 838. 1903.

<sup>3)</sup> Dewar. Ann. de Ch. et Ph. 3, p. 5. 1904; C. R. 139, p. 261. 1904; zft. für. Instr. 24, p. 364. 1904.

Напримѣръ, одинъ куб. см. угля поглощаетъ:

	при 0°	при —185°	Выдѣленіе тепла (въ ма- лыхъ калор.).
H <sub>2</sub>	4 см <sup>3</sup>	135 см <sup>3</sup>	9,3
O <sub>2</sub>	18 »	230 »	34,0
Ar	12 »	175 »	25,0
He	2 »	15 »	2,0

Чтобы прослѣдить постепенное поглощеніе газа углемъ, Дьюаръ дѣлаетъ слѣдующій опытъ. Запаянная трубка съ двумя электродами имѣетъ отвѣтвленіе, содержащее уголь. При нормальномъ давленіи разрядъ не проходитъ. Если же отвѣтвленіе трубки, въ которомъ находится уголь, погрузить въ жидкій воздухъ, то давленіе въ трубкѣ сильно падаетъ и разрядъ начинаетъ проходить.

Наблюдая характеръ свѣченія, можно прослѣдить постепенное убываніе давленія въ трубкѣ. Если количество угля достаточно велико, то разрѣженіе доходитъ до того, что въ трубкѣ начинаютъ получаться катодныя лучи, а въ концѣ концовъ разрѣженіе становится столь совершеннымъ, что разрядъ снова прекращается.

Дальнѣйшія изслѣдованія этого явленія мы находимъ въ работѣ Блитсвуда, опубликованной въ 1905 г. <sup>1)</sup> Авторъ примѣнялъ способъ Дьюара. Онъ изслѣдовалъ величину поглощенія воздуха однимъ и тѣмъ же количествомъ угля, запаяннымъ въ сосуды различнаго объема; чѣмъ больше былъ взятъ сосудъ, тѣмъ большее оказывалось остаточное давленіе послѣ поглощенія углемъ, но количество поглощенного воздуха оказалось приблизительно постояннымъ. Такъ, при измѣненіи остаточнаго давленія отъ 180 мм. до 702 мм. объемъ поглощенного воздуха, отнесенный все къ однимъ и тѣмъ же первоначальнымъ давленію и температурѣ, измѣнялся всего съ 18,1 до 22,3 куб. см. При атмосферномъ давленіи поглотился объемъ въ 28,1 куб. см. При этомъ вѣсъ угля былъ 2 гр.

Наблюдая количество воздуха, поглощенное въ послѣдовательные равныя промежутки времени, Блитсвудъ выводитъ слѣдующій законъ:

Скорость поглощенія воздуха углемъ въ каждый данный моментъ пропорціональна разности между наибольшимъ количествомъ воздуха, которое можетъ поглотить данный объемъ угля, и тѣмъ количествомъ, которое уже поглощено въ данный моментъ.

Коэффициентъ пропорціональности весьма мало зависитъ отъ давленія: если въ двухъ опытахъ давленія относятся между собою, какъ 1:5000, то соотвѣтствующіе коэффициенты относятся, какъ 1:8.

Другая работа Дьюара <sup>2)</sup> посвящена весьма интереснымъ примѣненіямъ поглощательныхъ способностей угля. Пользуясь тѣмъ, что различныя газы неодинаково поглощаются, Дьюаръ примѣняетъ уголь для разложенія смѣсей газовъ на составныя части. Впрочемъ, онъ не получалъ этимъ способомъ газовъ въ чистомъ видѣ, ограничиваясь увеличеніемъ процентнаго содержанія

<sup>1)</sup> Blythswood. Phil. Mag. 10, 497. 1905.

<sup>2)</sup> Dewar. Ann. Ch. et. Ph. 3, p. 5. 1904.



даннаго газа въ смѣси. Напримѣръ: поглотивъ атмосферный воздухъ углемъ, и затѣмъ выдѣливъ его изъ угля нагрѣваніемъ, онъ получалъ смѣсь, содержащую около 56% кислорода, вмѣсто нормальныхъ 22%. Поглощая углемъ азотъ и кислородъ изъ воздуха, заключеннаго въ Гейслеровой трубкѣ, онъ, при весьма малыхъ давленіяхъ, получалъ спектры благородныхъ газовъ.

Продолжателями работъ Дьюара въ этомъ направленіи явились Валентинеръ и Шмидтъ <sup>1)</sup>, которые воспользовались указанными свойствами угля для выдѣленія изъ воздуха благородныхъ газовъ въ чистомъ видѣ. Первоначально они выдѣлили изъ воздуха остатокъ въ видѣ смѣси:  $\text{Ar} + \text{Ne} + \text{He} + \text{Kr} + \text{Xe}$ .

Эту смѣсь они помѣщали въ довольно большой цилиндръ, объемъ котораго можно было мѣнять накачиваніемъ ртути; сосудъ этотъ соединенъ трубкой съ резервуаромъ угля.

При температурѣ  $-185^{\circ}$  и маломъ давленіи углемъ поглощаются всѣ газы, кромѣ  $\text{Ne} + \text{He}$ . Эту смѣсь обрабатываютъ снова углемъ, при  $t = -185^{\circ}$ , но при большемъ давленіи. Тогда поглощается Ne. Освобождая его изъ угля нагрѣваніемъ (послѣ удаленія гелія), получаютъ спектрально чистый неонъ.

Изъ смѣси  $\text{Ar} + \text{Xe} + \text{Kr}$ , поглощенной въ началѣ опыта, послѣдовательнымъ нагрѣваніемъ заставляютъ выдѣлиться аргонъ при  $-120^{\circ}$ , криптонъ при  $-80^{\circ}$  и ксенонъ при температурахъ близкихъ къ нулю.

## II.

### О перегонкѣ металловъ.

Когда мы говоримъ о перегонкѣ, или дистилляціи, то обыкновенно подразумеваемъ: кипѣніе жидкости въ какомънибудь нагрѣваемомъ сосудѣ, т. е. быстрое превращеніе ея въ состояніе газообразное, или паръ; превращеніе этого пара изъ нагрѣваемаго сосуда въ холодильникъ; и сгущеніе въ этомъ послѣднемъ пара снова въ жидкость. Такимъ образомъ, если бы мы имѣли въ виду въ этомъ смыслѣ устроить перегонку какогонибудь твердаго металла, то должны были бы прежде всего не только расплавить данный металлъ, но и привести его по расплавленіи въ кипѣніе посредствомъ дальнѣйшаго нагрѣванія. Однако температуры, при которыхъ расплавленные металлы закипаютъ, уже такъ высоки, что самое нагрѣваніе становится труднымъ, требуетъ особыхъ, исключительныхъ источниковъ тепла.

Ртуть, плавящаяся при  $39,5^{\circ}$  ниже  $0^{\circ}$ , закипаетъ лишь при  $357^{\circ}$  выше  $0^{\circ}$ . Калій (темп. плавл.  $62,5^{\circ}$ ) кипитъ при  $670^{\circ}$ ; натрій ( $97^{\circ}$ ) при  $870^{\circ}$  (а по друг. изслѣд. при  $954^{\circ}$ ); кадмій ( $320^{\circ}$ ) при  $770^{\circ}$ ; цинкъ ( $420^{\circ}$ ) при  $930^{\circ}$ ; висмутъ ( $267^{\circ}$ ) кипитъ только при  $1450^{\circ}$ ; магній ( $750^{\circ}$ ) при  $1100^{\circ}$ ; теллуръ ( $450^{\circ}$ ) при  $1390^{\circ}$ ; олово ( $233^{\circ}$ ) при  $1500^{\circ}$ ; мѣдь ( $1057^{\circ}$ ) при  $2100^{\circ}$ . Затруднительно самое опредѣленіе температуръ кипѣнія металловъ вслѣдствіе ихъ величины. Давно было извѣстно и во многихъ случаяхъ примѣняемо къ дѣлу пламя гремучаго газа, дающее температуры до  $2000^{\circ}$ . Извѣстно было также давно, что въ вольтовой дугѣ не только расплавляются самые тугоплавкіе металлы, но и превращаются въ паръ. Но примѣненіе и того и другого источника высокихъ температуръ

<sup>1)</sup> Valentiner und Schmidt. Ann. d. Ph. 18, p. 187. 1905; Berl. Ber. 1905, p. 816.



не коснулось опытов перегонки металлов, пока Муассанъ не воспользовался для этихъ опытовъ устроенною имъ электрическою печью. Такая печь даетъ возможность располагать температурами до  $3500^{\circ}$ , и съ помощью ея стали расплавлять, кипятить и обращать въ паръ не только всѣ металлы, но и многія другія тѣла, считавшіяся до тѣхъ поръ неподдающимися дѣйствію высокихъ температуръ <sup>1)</sup>.

Слѣдующимъ образомъ Муассанъ производилъ опыты перегонки мѣди, золота и сплавовъ золота съ мѣдью и оловомъ <sup>2)</sup>.

Въ тигель электрической печи помѣщался чистый металлъ или сплавъ. Надъ отверстіемъ тигля, на высотѣ нѣсколькихъ сантиметровъ, проложена горизонтально мѣдная трубка, проходящая чрезъ стѣнки печи. Чрезъ эту трубку пускается быстрый токъ холодной воды, вслѣдствіе чего трубка представляетъ собою холодильникъ, на который и осаждаются при процессѣ перегонки выходящіе изъ тигля пары металла. Когда желаютъ собрать большее количество погона, то въ крышкѣ печи, расположенной выше означенной трубки-холодильника, продѣлываютъ отверстіе и помѣщаютъ надъ нимъ колпакъ изъ тонкаго стекла. Не успѣвшіе осадиться на трубкѣ пары попадаютъ въ колпакъ и тамъ, охлаждаясь, осаждаются на его стѣнкахъ. Сила тока вольтовой дуги регулировалась сближеніемъ или удаленіемъ концовъ угольныхъ электродовъ. Концы этихъ послѣднихъ должны быть заострены, чѣмъ достигается устойчивость положенія вольтовой дуги. Вотъ нѣкоторыя данныя опытовъ Муассана: 300 гр. чистой мѣди нагрѣвались въ продолженіи 5 минутъ токомъ въ 300 А. при 110 V. Металлъ закипѣлъ чрезъ 3 мин. послѣ начала нагрѣванія. Улетучилось мѣди въ теченіи опыта 50 гр.

При нагрѣваніи въ теченіе 6 мин. испарилось 160 гр., и, наконецъ, при нагрѣваніи въ теченіе 8 мин.—233 гр.

Отогнанная мѣдь осаждалась на поверхности холодильной трубки твердымъ слоемъ волокнистаго строенія, толщиною 5—7 миллим., краснаго и желтаго цвѣта, причемъ можно было констатировать нѣкоторую примѣсь извести и графита. Продукты же, осаждавшіеся на колпакъ, представляли изъ себя порошкообразную массу изъ окиси мѣди и извести. Какъ внутри печи, такъ и внѣ ея было много слѣдовъ мѣди, то въ видѣ мелкихъ застывшихъ капель, то въ видѣ кристалловъ.

Остатокъ въ тиглѣ (королекъ) по охлажденіи оказался содержащимъ примѣсь желѣза, извести, алюминія, перешедшихъ въ него изъ электродовъ. Кроме того въ немъ оказался графитъ, происхожденіе котораго Муассанъ приписываетъ растворенію углерода въ кипящей мѣди, выделяющагося при охлажденіи металла въ видѣ кристаллическаго или аморфнаго графита.

Подобнымъ же образомъ Муассанъ произвелъ опыты съ золотомъ и сплавами и съ цѣлымъ рядомъ другихъ металловъ: (Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W, U, Os, Ru, Pt, Pd, Ir, Rh). Увеличивая достаточно силу тока и время нагрѣванія, можно было превращать въ пары всѣ эти металлы. Нѣкоторое неудобство представляетъ желѣзо, такъ какъ тотчасъ по расплавленіи оно поглощаетъ массу газовъ. Если быстро нагрѣвать жидкое желѣзо далѣе, то недалеко отъ точки кипѣнія газы вдругъ выделяются и разбрызгиваютъ большую часть жидкости.

1) Менделѣевъ. Основы химіи. 1903. р. 267. Прим. 17 и 17 bis.

2) Moissan. C. R. 141, р. 853 и 977. 1905; 142, р. 189, 425. 1906.

Опыты Муассана характерны для перегонки металловъ въ тѣхъ условіяхъ, которыя указаны нами выше: нагрѣвъ жидкости до кипѣнія и переходъ ея паровъ въ холодильникъ. Однако мы не въ состояніи уже въ этихъ опытахъ прослѣдить сгущеніе металла изъ пара въ жидкость; мы наблюдаемъ какъ бы прямо переходъ изъ пара въ твердое тѣло, форма котораго то капля, то кристаллъ; если первая указываетъ намъ на сгущеніе пара въ жидкость, то вторая допускаетъ предположеніе, что капельножидкаго состоянія при быстромъ охлажденіи, можетъ быть, и не было.

Всѣ описанные до сихъ поръ опыты были произведены при атмосферномъ давленіи. Такъ какъ кипѣніе и испареніе тѣсно связаны съ давленіемъ, то очевидно, что, измѣняя давленіе, мы измѣняемъ существенно прочія условія перегонки. И дѣйствительно давно извѣстна перегонка жидкостей подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Примѣненіе ея къ перегонкѣ металловъ дало возможность свести эту послѣднюю съ почвы высокихъ температуръ на почву низкихъ давленій. Отъ этого выиграло дѣло и въ другихъ отношеніяхъ; задача перегонки—полученіе металла въ чистѣйшемъ состояніи. Въ опытахъ Муассана мы имѣемъ дѣло съ громадными температурами, чрезвычайно быстро дѣйствующими, но при этомъ видимо нѣтъ условій очищенія веществъ отъ постороннихъ примѣсей и трудно было бы примѣнить работу печи Муассана къ этому дѣлу. Перегонка металловъ при низкихъ давленіяхъ, въ пустотахъ Крукса, требуетъ далеко меньшаго нагрѣва, но совершается очень медленно. За то въ смѣслѣ очищенія металловъ она имѣетъ всѣ преимущества.

Многочисленные опыты перегонки металловъ при низкихъ давленіяхъ произвелъ Кальбаумъ; въ послѣдствіи съ нимъ вѣстѣ работали Ротъ и Зидлеръ <sup>1)</sup>. Перегонкѣ подвергались: Se, Te, K, Na, Li, As, Sb, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ta, Pb, Bi, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr, Zr, Sn. Для полученія пустотъ въ перегонномъ аппаратѣ Кальбаумъ пользовался построеннымъ имъ извѣстнымъ автоматическимъ ртутнымъ воздушнымъ насосомъ, для характеристики работы котораго онъ указываетъ случай непрерывнаго дѣйствія насоса въ продолженіи 610 часовъ (производилась перегонка желѣза), при чемъ давленіе въ аппаратѣ, даже при сильномъ нагрѣваніи его, въ теченіи послѣднихъ 150 часовъ дѣйствія поддерживалось въ среднемъ не выше 0,00007 мм. Самый аппаратъ для перегонки состоитъ изъ стеклянной тугоплавкой, или фарфоровой, глазированной только снаружи, трубки, согнутой въ видѣ буквы П. Одинъ конецъ ея запаянъ и служитъ для нагрѣванія въ немъ перетоняемаго металла, а другой снабженъ коническимъ шлифомъ, посредствомъ котораго трубка надѣвается на соотвѣтственный конусъ сосущей трубки насоса.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ перегонной трубкѣ закрытому концу придается шарообразная форма; въ другихъ—видъ реторты. Размѣръ этихъ трубокъ не великъ; діаметръ 15 мм., длина горизонт. части 120, открытаго конца 140, закрытаго 105 мм. Между перегонной трубкой и прочими частями насоса долженъ быть помѣщенъ поглотитель ртутныхъ паровъ; Кальбаумъ употреблялъ для этого чистое тонкое листовое золото, общая поверхность котораго равнялась 0,8 кв. м. Поглотитель этотъ все время работы охлаж-

<sup>1)</sup> Kahlbaum. Phys. Zft. 1, p 63, 67. 1899. Kahlbaum, Roth und Siedler. Zft. fur anorg. Ch. 29, p. 177. 1902.



дается въ смѣси льда съ поваренною солью. Затѣмъ вводились сушила съ  $P_2O_5$ . Нагрѣвъ закрытаго конца перегонной трубки производили въ банѣ изъ какого нибудь легкоплавкаго металла, или въ маленькой шамотовой печкѣ. Для нагрѣванія служили газовыя горѣлки Бунзена и Теклу разныхъ величинъ. Для болѣе высокихъ температуръ употреблялась паяльная горѣлка съ воздушнымъ или кислороднымъ поддуваломъ. Температуры примѣнялись не выше  $1440^\circ$ . Пары отгоняемаго металла осаждаются на ментѣ нагрѣтыхъ частяхъ трубки, въ видѣ налета или слоя. Стекло представляетъ собою удобнѣйшій матеріалъ для перегонныхъ трубокъ, но не стойкій; оно размягчается при тѣхъ температурахъ, которыя необходимы для процесса перегонки металловъ. Болѣе прочною является трубка фарфоровая. Такъ какъ она не прозрачна, то Кальбаумъ придумалъ проектировать ее Рентгеновыми лучами на соответствующій экранъ.

Общая задача Кальбаума и его сотрудниковъ сводилась къ полученію металловъ въ чистѣйшемъ состояніи, къ опредѣленію удѣльных вѣсовъ и теплоты и кристаллическихъ формъ перегнанныхъ металловъ. Какъ критерій чистоты онъ указываетъ измѣненіе спектровъ послѣ перегонки. Такъ, число линій въ спектрѣ искры съ электродами изъ теллура послѣ первой перегонки уменьшилось на 25, а послѣ повторной перегонки изъ спектра исчезли еще 21 линія.

До Кальбаума занимался перегонкою въ пустотахъ болѣе легкоплавкихъ металловъ Шуллеръ. Съ появленіемъ въ продажѣ издѣлій изъ сплавленнаго кварца, выдерживающихъ температуры градусовъ на 800 выше, чѣмъ стекло, онъ возобновилъ свои опыты перейдя къ болѣе тугоплавкимъ металламъ <sup>1)</sup>. Шуллеръ свои работы направилъ уже на выясненіе способности металловъ не только къ перегонкѣ, но и къ испаренію ниже точекъ кипѣнія. Онъ указываетъ, что серебро летуче даже въ твердомъ еще состояніи.

Въ этомъ же направленіи произвели изслѣдованія Крафтъ и Бергфельдъ <sup>2)</sup>. Они показали, что металлы начинаютъ медленно улетучиваться уже при температурахъ на нѣсколько сотенъ градусовъ ниже точекъ кипѣнія ихъ въ пустотѣ, и что, если это свойство оставалось не рѣзко выраженнымъ, то благодаря между прочимъ тому, что при наблюденіяхъ упускалось изъ виду вліяніе слоя окиси на поверхности металла, предохраняющаго его отъ испаренія. Произведя свои опыты съ предосторожностями, они даютъ слѣдующія температуры яснаго уже испаренія металловъ въ пустотахъ Крукса: кадмій  $156,5^\circ$ , цинкъ  $184^\circ$ , висмутъ  $268^\circ$ , свинецъ  $335^\circ$ , калий  $90^\circ$ , ватій  $140^\circ$ , серебро  $680^\circ$ , мѣдь  $960^\circ$ , золото  $1070^\circ$ .

*В. Голицынскій.*

## Давленіе свѣта.

Идея о свѣтовомъ давленіи очень стара. Еще въ 17-мъ столѣтіи Кеплеръ, изучая формы кометныхъ хвостовъ, долженъ былъ признать существованіе какой то силы, отталкивающей вещество хвостовъ отъ солнца; этой силой, по его мнѣнію, могло быть давленіе свѣта, существованіе котораго неизбѣжно вытекало изъ теоріи истеченія. Теорія волнообразнаго

<sup>1)</sup> Schuller. Zft. f. anorg. Ch. 37, p. 69. 1903.

<sup>2)</sup> Kraft u. Bergfeld. Chem. Ber. 38, p. 254. 1905.



движенія, вытѣснивъ теорію истеченія, естественно убила интересъ къ изслѣдованіямъ въ этой области; и лишь въ 1872 году Максвелль, разрабатывая свою электромагнитную теорію свѣта, пришелъ къ выводу, что существованіе давленія свѣта вытекаетъ изъ основныхъ свойствъ электромагнитнаго поля. Какъ извѣстно, по Фарадею вдоль силовыхъ линій электрическаго и магнитнаго поля существуютъ натяженія, а перпендикулярно этимъ линіямъ—давленія. Такимъ образомъ каждый элементъ площади внутри діэлектрика находится въ напряженномъ состояніи. Съ другой стороны, по Максвеллю, свѣтъ есть явленіе электромагнитное: когда въ средѣ распространяется свѣтовая волна, то въ каждой точкѣ луча дѣйствуютъ электрическая и магнитная силы, періодически измѣняющія свою величину, такъ что среднія величины ихъ за время полного колебанія равны нулю. Электрическія и магнитныя линіи силъ взаимно перпендикулярны и находятся въ плоскости, перпендикулярной къ лучу свѣта (здѣсь всюду предполагается изотропная среда). Такъ какъ боковое давленіе перпендикулярно къ линіямъ силъ, то оно направлено вдоль луча, и такъ какъ давленіе не зависитъ отъ направленія линій силъ, то его средняя величина за время полного колебанія неравна нулю. Въ серединѣ однороднаго діэлектрика давленіе не можетъ быть наблюдаемо, такъ какъ въ каждой точкѣ луча, элементъ волны до этой точки производитъ давленіе въ одну сторону (по лучу) совершенно такой же величины, какъ и элементъ волны послѣ этой точки въ обратную сторону (противъ луча). Напротивъ того, попадая на поверхность, отдѣляющую одну среду отъ другой, лучъ свѣта оказываетъ на нее нѣкоторое механическое дѣйствіе, и это дѣйствіе, какъ доказалъ Максвелль, пропорціонально напряженности луча, т. е. количеству электромагнитной эвѣргіи, проходящей чрезъ единицу площади перпендикулярнаго сѣченія луча въ единицу времени. Въ томъ случаѣ, когда лучъ свѣта падаетъ подъ угломъ на не вполне отражающую поверхность (предполагается, что свѣтъ не проникаетъ во вторую среду), механическое дѣйствіе свѣта сводится къ двумъ силамъ: давленію по нормали, направленному изъ 1-ой среды во 2-ую, и тангенціальному натяженію; если обозначить напряженность падающаго луча чрезъ  $s$ , отражательную способность поверхности— $r$ , уголъ паденія— $\varphi$ , скорость свѣта— $c$ , то первая составляющая выразится такъ

$$p_n = \frac{s}{c}(1+r) \cos^2\varphi; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

вторая же

$$p_t = \frac{s}{c}(1-r) \cos\varphi \sin\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Если поверхность отражаетъ лучи вполне, т. е. если  $r=1$ , то:

$$p_n = \frac{2s}{c} \cos^2\varphi \text{ и } p_t = 0,$$

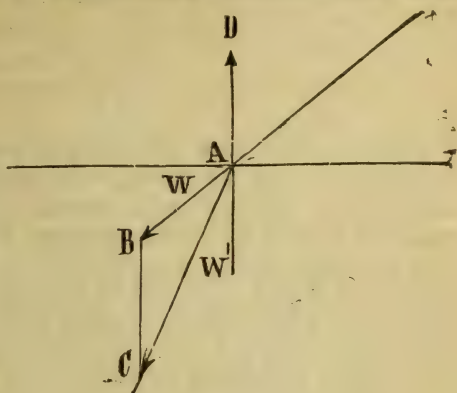
т. е. механическое дѣйствіе свѣта на идеальное зеркало сводится къ одному давленію по нормали. Въ случаѣ нормальнаго паденія  $\varphi=0$ , и

$$p_n = \frac{s}{c}(1+r). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$





его полное измѣненіе равно  $w$ . Проводя дальше механическую аналогію, придется сказать, что такое измѣненіе количества движенія вызывается реакціей тѣла, а слѣдовательно дѣйствіе волны на тѣло равно и противоположно реакціи, т. е. равно  $w$ , результатъ полученный раньше. Рассмотрим еще случай полного преломленія, когда отраженія вовсе нѣтъ. Такъ какъ при этомъ напряженность падающаго луча равна напряженности преломленнаго, но скорость въ преломляющей средѣ меньше, чѣмъ въ воздухѣ, то плотность энергіи въ воздухѣ —  $w$  — будетъ меньше, чѣмъ  $w'$  — плотность ея въ средѣ; ясно, что  $w' = \frac{c}{v} w$ , или  $w' = Nw$ , гдѣ  $N$  — показатель преломленія. Откладываемъ  $w$  и  $w'$  по направленіямъ соответственныхъ лучей (черт. 1); измѣненіе вектора  $w$  выразится векторомъ  $BC$ , изображающимъ въ то же время реакцію тѣла. Механическое дѣйствіе луча на тѣло равно и противоположно  $BC$ , т. е. среда испытываетъ натяженіе, направленное по нормали внаружу, т. е. въ сторону первой среды, и представленное векторомъ  $AD$ .



Черт. 1.

Вопросъ о свѣтовомъ давленіи въ связи съ вопросомъ объ излученіи вообще играетъ важную роль въ новѣйшей электродинамикѣ и теоріи свѣта, ведущей начало отъ Лоренца. Исходя изъ выраженій для напряженія въ средѣ, которыя отличаются отъ выраженій Максвелла-Герца добавочнымъ членомъ, эта теорія приводитъ къ тѣмъ же выводамъ для неподвижныхъ тѣлъ. Общій ходъ развитія теоріи явленія въ случаѣ движущихся тѣлъ очерченъ въ обстоятельномъ обзорѣ Хазенерла <sup>1)</sup>.

Величину давленія свѣтовой волны на идеальное зеркало, движущееся вдоль луча, можно получить совершенно независимо отъ какихъ либо предположеній о характерѣ свѣтовыхъ колебаній, какъ это показалъ Ларморъ <sup>2)</sup>. Достаточно принять, что распространеніе свѣта есть распространеніе какого-то волнообразнаго движенія, къ которому примѣнимъ принципъ Доплера; кромѣ того нужно считать, что въ случаѣ двухъ волнъ съ одинаковыми амплитудами, напряженности обоихъ лучей  $S_1$  и  $S_2$  пропорціональны квадратамъ чиселъ колебаній въ одну секунду. Пусть лучъ направленъ по оси  $X$  въ положительную сторону; плоскость идеальнаго зеркала перпендикулярна оси  $X$  и перемѣщается параллельно самой себѣ со скоростью  $u$ . Пусть для определенности  $u > 0$ ; площадь зеркала = единицѣ. Обозначимъ плотность энергіи падающаго луча —  $w_1$ , число колебаній въ какойнибудь неподвижной точкѣ пространства, чрезъ которую проходитъ лучъ,  $n_1$ ; соответственные величины для отраженнаго луча отнѣтимъ значкомъ 2. Число колебаній въ секунду въ какойнибудь

<sup>1)</sup> Hasenöhr. Jahrb. d. Radioact. u. Elektr. 2, p. 267. 1905.

<sup>2)</sup> Larmor. Engineering. 21, p. 83. 1876.



точкѣ зеркала— $n$ . По принципу Доплера  $n=n_1(1-\frac{u}{c})$ . По отношенію къ отраженному лучу зеркало играетъ роль движущагося источника, имѣющаго число колебаній на поверхности  $n$ . По принципу Доплера  $n_2=\frac{n}{1+\frac{u}{c}}$

Такимъ образомъ  $\frac{n_2}{n_1}=\frac{(1-\frac{u}{c})}{(1+\frac{u}{c})}$ . Амплитуда колебаній не измѣняется при отраженіи отъ идеальнаго зеркала. Поэтому:

$$\frac{s_2}{s_1}=\frac{n_2^2}{n_1^2}=\frac{(1-\frac{u}{c})^2}{(1+\frac{u}{c})^2} \dots \dots \dots (6)$$

Работа, совершаемая свѣтовою волною надъ зеркаломъ въ единицу времени, равно  $pu$ , гдѣ  $p$ —давленіе свѣта на единицу поверхности. На эту работу затрачивается разность между энергіей, доставляемой падающей волною поверхности зеркала въ единицу времени, и энергіей, оставляющей зеркало. Если бы зеркало было неподвижно, то на его поверхность въ единицу времени попадала бы энергія  $s_1$ ; въ случаѣ движенія со скоростью  $u > 0$ , количество энергіи, получаемой зеркаломъ, будетъ во столько разъ меньше  $s_1$ , во сколько относительная скорость распространенія свѣта относительно зеркала, равная  $c-u$ , меньше абсолютной скорости его— $c$ . Примѣняя подобное же рассужденіе къ отраженному лучу, напишемъ искомую разность такъ:

$$s_1(1-\frac{u}{c})-s_2(1+\frac{u}{c})=pu. \dots \dots \dots (7)$$

Изъ у-ній (6) и (7) находимъ

$$p=\frac{2s_1}{c} \frac{1-\frac{u}{c}}{1+\frac{u}{c}}$$

При  $u=0$  получимъ уже извѣстную величину  $p=2\frac{s_1}{c}$ . Если зеркало дви-

жется на встрѣчу лучу, то  $p=\frac{2s_1}{c} \frac{1+\frac{u}{c}}{1-\frac{u}{c}}$

Эта сила изображаетъ собою сопротивленіе, испытываемое тѣломъ, движущимся въ эфирѣ, на встрѣчу потоку лучистой энергіи. При  $u=c$ ,  $p=\infty$ , т. е. движеніе зеркала со скоростью свѣта на встрѣчу свѣтовой волнѣ не возможно.

Примѣняя второе начало термодинамики къ явленіямъ излученія энергіи, можно вывести существованіе давленія и даже его величину, не дѣлая никакихъ спеціальныхъ предположеній относительно потока лучистой энергіи. Въ 1883 г. итальянскій физикъ Бартоли придумалъ идеальный механизмъ, съ помощью котораго можно заставить тепло переходить отъ болѣе холоднаго тѣла

къ болѣе теплomu, повидимому, безъ затраты вѣдшей работы вопреки второму началу <sup>1)</sup>).

Противорѣчіе это устраняется, если признать, что при движеніи одной изъ частей механизма противъ потока лучистой энергіи затрачивается работа на преодоленіе давленія этого потока. Больцманъ изслѣдовалъ математически процессъ, придуманный Бартоли, и опредѣлилъ величину давленія потока лучистой энергіи. Въ 1892 г. Б. Голицынъ <sup>2)</sup> развилъ этотъ выводъ, давъ три варианта, изъ которыхъ одинъ очень простъ. Вообразимъ полный цилиндръ, въ которомъ безъ тренія въ совершенной пустотѣ двигается поршень съ поверхностью  $\sigma$ . Дно цилиндра представляетъ абсолютно черное тѣло, т. е. поглощаетъ всѣ лучи, падающіе на него; стѣнки и поршень, наоборотъ, идеально отражающіе поверхности. Абсолютная температура всѣхъ частей— $T$ . Назовемъ  $e$ —интенсивность излученія черного тѣла, т. е. все количество энергіи, которое излучаетъ единица площади дна по всѣмъ направленіямъ въ единицу времени;  $e$  есть функція Кирхгоффа, зависящая только отъ  $T$ . Въ стационарномъ состояніи температура  $T$  не будетъ измѣняться, такъ какъ идеально отражающіе поверхности, не поглощая вовсе энергіи, будутъ возвращать дну цилиндра всю излучаемую имъ энергію. Легко показать, что плотность энергіи внутри цилиндра— $w$ —равна  $\frac{4e}{c}$  <sup>3)</sup>. Изолировавъ въ тепловомъ отношеніи систему, выдвинемъ поршень на безконечно малую длину  $dh > 0$ , гдѣ  $h$  разстояніе отъ дна до поршня.

Часть лучистой энергіи пойдетъ на то, чтобы заполнить объемъ  $dv = \sigma dh$  и не будутъ возвращаема отраженіемъ черному тѣлу; кромѣ того потокъ энергіи долженъ совершить работу противъ вѣдшихъ силъ, удерживавшихъ до сихъ поръ поршень въ равновѣсіи, если только давленіе свѣта существуетъ. Поэтому температура  $T$  понизится, а съ нею уменьшится  $e$  и  $w$ . Доведемъ температуру до ея прежней величины, установивъ тепловое сообщеніе съ резервуаромъ постоянной температуры;  $e$  и  $w$  также примутъ прежнія значенія. Количество теплоты  $\Delta Q$ , перешедшее изъ резервуара, возмѣститъ такимъ образомъ работу давленія потока на поршень, равную  $p\sigma dh = p\sigma dv$ , а кромѣ того пополнитъ уменьшеніе количества лучистой энергіи, равное  $d(wv)$ . Измѣненіе энтропіи системы выразится такъ.

$$\frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} d(vw) + \frac{1}{T} p\sigma dv = \frac{v}{T} \frac{dw}{dT} dT + \frac{w+p}{T} dv.$$

Состояніе системы опредѣляется двумя независимыми переменными  $v$  и  $T$ . По второму закону термодинамики  $\frac{dQ}{T}$  должно быть полнымъ дифференціаломъ, что приводитъ, послѣ преобразованій, къ у—нію:

$$\frac{dp}{dT} - \frac{p}{T} = \frac{w}{T}.$$

Это у—ніе доказываетъ, что давленіе  $p$  существуетъ, такъ какъ

<sup>1)</sup> См. напр. Михельсонъ. Сборн. обзоръ, читанныхъ на засѣданіяхъ секціи физики во время XI съѣзда естеств. и врачей. р. 96, 1903.

<sup>2)</sup> Кн. Б. Голицынъ. Иссл. по матем. физ. ч. 2, р. 1. 1893. Москва. В. Galtitzky. Wied. Ann. 47, р. 479, 1892.

<sup>3)</sup> Выводъ можно найти въ статьѣ Михельсона, Физич. обзор. 2, р. 181. 1901.



при  $p = 0$   $w$  также исчезает. Величина  $p$  определяется интеграломъ у — ния, гдѣ  $w = \frac{4e}{c}$ . Такимъ образомъ величина давленія свѣта и законъ излученія чернаго тѣла связаны опредѣленнымъ соотношеніемъ; одна величина опредѣляетъ другую. Принявъ законъ Стефанъ-Больцмана, установленный теоретически и провѣренный многочисленными опытами, т. е. положивъ, что  $e = AT^4$ , мы найдемъ:  $p = \frac{3}{4} \frac{AT^4}{c} + BT$ ; по которымъ соображеніямъ постоянную интегрированія  $B$  можно приравнять нулю. Такъ какъ  $w = \frac{4AT^4}{c}$ , то  $p = \frac{1}{3} w$ . Результатъ этотъ не противорѣчитъ тому, который былъ полученъ раньше:  $p = w$ , такъ какъ тамъ мы имѣемъ дѣло съ пучкомъ параллельныхъ лучей, а здѣсь излученіе происходитъ по всѣмъ направленіямъ. Чтобы перейти отъ перваго случая къ разсматриваемому, можно воспользоваться разсужденіемъ, аналогичнымъ тому, которое примѣняется въ кинетической теоріи газовъ для расчета давленія газа на стѣнку сосуда. Оказывается, что обѣ теоріи приводятъ къ одному и тому же результату.

Почти 30 лѣтъ прошло послѣ того, какъ Максвелль опредѣлилъ величину свѣтового давленія, прежде чѣмъ удалось опытнымъ путемъ доказать существованіе этой силы. Причиной этого является ничтожная величина давленія свѣта: 1 кв. сант. абсолютно чернаго тѣла, помѣщенного въ лучахъ солнца на разстояніи земнаго шара отъ солнца, испытываетъ давленіе, не превышающее  $5 \cdot 10^{-5}$  динъ. Первое экспериментальное изслѣдованіе давленія свѣта съ положительнымъ результатомъ принадлежитъ П. Н. Лебедеву <sup>1)</sup>.

Въ 1903 г. была опубликована работа Никольса и Гулля <sup>2)</sup>, которымъ удалось получить хорошіе количественные результаты. Ихъ приборъ въ принципѣ не отличается отъ прибора проф. Лебедева: тѣ же крутильные вѣсы только на кварцевой, а на стеклянной, нити, съ приспособленіемъ, позволяющимъ поворачивать верхнюю часть подвѣса на  $180^\circ$  съ помощью магнита. Крылышки были сдѣланы изъ тонкой стеклянной пластинки и покрыты съ одной стороны слоемъ серебра. Не зеркальныхъ поверхностей авторы не употребляли, увеличивая такимъ образомъ давленіе свѣта и уменьшая радіометрическія дѣйствія. Мало того: подвергая дѣйствію свѣта поочередно обѣ стороны крылышка, поворачивая всю подвѣшенную систему на  $180^\circ$ , можно было исключать радіометрическія дѣйствія, такъ какъ при этомъ они мѣняють знакъ, а направленіе давленія луча не измѣняется. Важное значеніе для успѣха опыта имѣло предварительное изученіе вліянія упругости газа на радіометрическія дѣйствія въ предѣлахъ отъ 0.02 до 66 мм. Закручиваніе, вызванное дѣйствіемъ луча на крылышко, достигаетъ своей наибольшей постоянной величины не сразу, такъ какъ радіометрическія дѣйствія возрастають по мѣрѣ нагрѣванія, пока не установится постоянная температура, а давленіе свѣта начинаетъ дѣйствовать въ полной мѣрѣ съ момента начала экспозиціи. Откладывая на оси  $X$  времена экспозиціи, и на оси  $Y$  углы закручиванія при разныхъ давленіяхъ газа въ сосудѣ, авторы получили кривыя, которыя при продолженіи пересѣкаются всѣ въ одной точки на оси  $Y$ -овъ; ордината

<sup>1)</sup> П. Н. Лебедевъ. Ж. Р. Ф.-Х. О. 32, р. 211. 1900 и 33, р. 53. 1901.

<sup>2)</sup> Nichols u. Hull. Ann. der. Ph. 12, p. 225. 1903.



этой точки даетъ уголъ закручиванія, соотвѣтствующій свѣтовому давленію, не искаженному посторонними вліяніями. Оказалось, что при упругости около 18—20 мм. радіометрическія дѣйствія почти равны нулю, такъ что кривая для этого давленія превращается почти въ прямую, параллельную оси абсциссъ. Интересно, что въ промежуткѣ между 0,02 и 0,05 мм. знакъ радіометрическихъ дѣйствій снова мѣняется.

Всѣ измѣренія свѣтового давленія были сдѣланы при наиболѣе благопріятномъ давленіи 18—20 мм.; изъ предосторожности, всетаки, время экспозиціи сокращалось до  $\frac{1}{4}$  періода полнаго колебанія, наблюдался баллистическій отбросъ, а статическій уголъ закручиванія опредѣлялся вычисленіемъ. Постоянство силы свѣта контролировалось съ помощью болометра. Для измѣренія энергіи луча служила зачерненная серебряная пластинка, температура которой опредѣлялась двумя термоэлементами; изучивъ скорость охлажденія ея, можно было опредѣлить энергію луча по количеству теплоты, выдѣлившейся въ пластинкѣ. Коэффициенты отраженія были измѣрены съ помощью болометра.

Окончательные результаты представлены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

Д а в л е н і е   с в ѣ т а .

	Наблюденное: $p \cdot 10^{-5}$ динъ.	Вычисленное: $\frac{s}{c} (1 + 2) 10^{-5}$ д.
Воздухъ . . . . .	$p = 7,01 \pm 0,02$	$7,05 \pm 0,03$
Красное стекло . .	$p = 6,94 \pm 0,02$	$6,86 \pm 0,03$
Слой воды . . . . .	$p = 6,52 \pm 0,03$	$6,48 \pm 0,04$

Въ 1-омъ столбцѣ указана среда, чрезъ которую былъ пропущенъ лучъ.

Такимъ образомъ Никольсомъ и Гуллемъ была выполнена количественная провѣрка теоріи Максвелля-Больцмана.

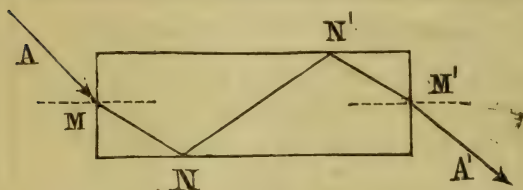
Въ 1905 г. были опубликованы работы Пойнтинга. Въ первой своей работѣ <sup>1)</sup> Пойнтингъ задался цѣлью изслѣдовать опытнымъ путемъ тангенціальную слагающую давленія, возникающую на поверхности не вполне отражающихъ тѣлъ и опредѣляемую по формулѣ (2). Наибольшаго значенія эта слагающая достигается тогда, когда уголъ паденія  $\varphi = 45^\circ$ . Два тонкихъ стеклянныхъ крылышка, изъ которыхъ одно посеребрено, а другое покрыто сажею, были укрѣплены на концахъ стеклянной палочки 5 сант. длиною перпендикулярно ея оси; подвѣсомъ служила кварцевая нить длиною 25 сант.; упругость газа была доведена до 10 мм. ртутнаго столба. Такъ какъ радіометрическія силы направлены по нормали къ плоскости крылышекъ, то онѣ не могли создать въ данномъ случаѣ закручивающей пары. Источникомъ свѣта

<sup>1)</sup> Poynting. Phil. Mag. 9, p. 169. 1905.

служила лампа Нернста. Было установлено, что наибольший угол закручивания соответствует углу падения въ  $45^\circ$ ; Тангенціальная составляющая давления въ этомъ случаѣ оказалась равною  $5,8 \times 10^{-6}$  динъ. Измѣреніе энергіи луча и вычисленіе давления по формулѣ (2) дало для той же силы  $6,5 \times 10^{-6}$ . Согласно результатовъ авторъ считаетъ удовлетворительнымъ, имѣя въ виду сравнительно простую постановку опыта. Пъ серебрянное крылышко давало лишь малыя отклоненія, что вполнѣ согласуется съ теоріей. Зислуживаетъ упоминанія качественныи опытъ Пъйтинга: цилиндрическое стеклянное кольцо, вырѣзанное изъ пробирки и зачерненное, было подвѣшено на кварцевой нити, такъ что его ось была вертикальна; лучъ свѣта, направленный не чрезъ ось кольца, заставлялъ кольцо поворачиваться и закручивать нить.

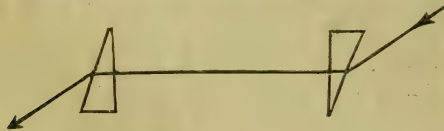
Два другіе опыта относятся къ случаю прохожденія свѣта чрезъ прозрачныя средины <sup>1)</sup>.

Въ первомъ случаѣ наблюдалось механическое дѣйствіе свѣта на сравнительно большую массу—стеклянный прямоугольный параллелепипедъ (3 сант.  $\times$  1 сант.  $\times$  1 сант.), подвѣшенный на кварцевой нити такъ, что его длинная ось была горизонтальна, и помѣщенный въ сосудѣ съ разрѣженнымъ до 15 мм. воздухомъ. Ходъ луча показанъ на чертежѣ, изображающемъ горизонтальное сѣченіе параллелепипеда (черт. 2). Уголъ падения выбранъ такъ, что лучъ дважды



Черт. 2.

Опытъ показалъ, что тѣло, дѣйствительно, вращается противъ часовой стрѣлки; однако, отклоненія были очень малы, и для измѣренія момента закручивающей пары пришлось прибѣгнуть къ раскачиванію параллелепипеда періодическими экспозиціями. Такимъ образомъ было найдено число  $= 11 \times 10^{-6}$  сант.-динъ; измѣреніе энергіи луча и вычисленіе дало для того же момента  $6 \times 10^{-6}$  сант.-динъ. Въ другомъ опытѣ вмѣсто параллелепипеда



Черт. 3.

были взяты двѣ маленькія призмы, укрепленныя на горизонтально подвешенномъ стержнѣ длиною въ 1,6 сант. Ходъ луча въ горизонтальномъ сѣченіи изображенъ на черт. 3. Въ этомъ случаѣ система должна закручиваться по часовой стрѣлкѣ т. к. при преломленіи луча давление направлено отъ поверхности, на которую падаетъ лучъ. Опытъ подтверждаетъ этотъ выводъ; такъ какъ масса тѣлъ была въ этомъ случаѣ не велика, то чувствительность прибора была больше, и результатъ непосред-

<sup>1)</sup> Poynting. Phil. Mag. 9, p. 393. 1905.

<sup>2)</sup> Ср. построение черт. 1.



редствами измѣренія момента пары— $1,84 \cdot 10^{-5}$  сант.-динь очень хорошо сходится съ вычисленнымъ по формулѣ на основаніи измѣренія энергіи луча— $1,6 \cdot 10^{-5}$  с.-д.

Въ тѣснѣйшей связи съ вопросомъ объ экспериментальномъ изслѣдованіи давленія свѣта стоитъ работа Гулля <sup>1)</sup>. Авторъ изучаетъ радіометрическія силы въ разныхъ условіяхъ, стараясь подобрать эти условія такъ, чтобы измѣренія давленія свѣта наименѣе искажались бы радіометрическими вліяніями. Между прочимъ онъ изслѣдовалъ, насколько былъ правъ Пойнтингъ, когда онъ считалъ радіометрическія дѣйствія исключенными въ только что описанныхъ опытахъ. Оказалось, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ изслѣдуемыя силы не нормальны къ нагреваемымъ поверхностямъ, и слѣдовательно, вредныя дѣйствія ихъ не могли быть исключены тѣмъ, что плоскости крылышекъ были перпендикулярны рычагу крутильныхъ вѣсовъ. Однимъ изъ указанныхъ въ статьѣ приемовъ исключенія вредныхъ вліяній авторъ воспользовался для измѣренія давленія луча на прозрачную пластинку <sup>2)</sup>. Авторъ воспользовался приборомъ, построеннымъ имъ совместно съ Никольсомъ для ихъ первой работы въ 1903 г. Крылышки были изготовлены изъ тонкаго стекла. Чтобы уменьшить нагреваніе крылышка, принялся лучъ, уже прошедшій чрезъ рядъ стеклянныхъ пластинокъ и, слѣдовательно, лишенный всѣхъ тѣхъ лучей, которые легко поглощаются стекломъ. Опредѣливъ уголъ закручиванія и коэффициенты отраженія поверхностей, раздѣляющихъ воздухъ-стекло и стекло-воздухъ, авторъ вычислилъ уголъ, который былъ бы наблюдень, если бы крылышко было абсолютно черное. Ту же величину онъ могъ вычислить по углу закручиванія, который онъ наблюдалъ, когда крылышко было высеребрено. Въ первомъ случаѣ онъ получилъ 12,4, во 2-омъ 12,7 дѣлений шкалы.

Нѣсколько замѣчаній къ теоріи этого опыта было сдѣлано Гавелокомъ <sup>3)</sup>.

Съ тѣхъ поръ, какъ явленіе давленія свѣта стало несомнѣннымъ фактомъ, старая идея Кеплера объ использованіи этого явленія для объясненія нѣкоторыхъ космическихъ явленій, снова начинаетъ привлекать вниманіе астрофизиковъ. Для того, чтобы сила свѣтового давленія могла играть роль въ солнечной системѣ, необходимо, чтобы эта сила была одного порядка съ силою тяготѣнія. Сравнимъ дѣйствіе обѣихъ силъ на какія нибудь тѣла, для простоты на шары разнаго діаметра, но одинаковой плотности. Очевидно, что сила тяготѣнія пропорціональна кубу діаметра, а давленіе свѣта—квадрату его т. е. съ уменьшеніемъ діаметра сила тяготѣнія убываетъ быстрее, чѣмъ давленіе свѣта. При достаточно маломъ діаметрѣ обѣ силы могутъ быть равны; при дальнѣйшемъ уменьшеніи размѣровъ частицы будутъ отталкиваться отъ солнца. Вычисленіе показываетъ, что въ случаѣ равенства этихъ силъ діаметръ абсолютно чернаго шарика долженъ быть равенъ  $1 : 40000$  сант. <sup>4)</sup>. Равновѣсіе этихъ силъ на зависитъ отъ разстоянія тѣла отъ солнца. Такимъ образомъ нѣтъ ничего невозможнаго въ томъ, что въ междупланетномъ пространствѣ нѣкоторыя частицы вещества отталкиваются солнцемъ, и старая

<sup>1)</sup> Hull. Phys. Rev. 20, p. 292. 1905.

<sup>2)</sup> Hull. Nature, 72, p. 190. 1905.

<sup>3)</sup> Havelock. Nature. 72, p. 269. 1905.

<sup>4)</sup> Poynting. Jahrb. d. Radioact. u. Elektr. 2, p. 50. 1905.



теорія кометныхъ хвостовъ Кеплера снова получаетъ свое значеніе. Насколько плодотворна идея воспользоваться явленіемъ свѣтового давленія для астрофизики, показываетъ примѣръ Аррениуса, которому принадлежитъ объясненіе того факта, что солнечная корона имѣетъ сплошной спектръ. Кромѣ теоріи солнечной короны въ его книгѣ «Lehrbuch d. kosmischen Physik» (имѣется русскій перев. 1-го тома подъ названіемъ «Физика неба») можно найти и другіе примѣры примѣненія этой идеи къ космическимъ явленіямъ: зодіакальный свѣтъ, сѣверныя сіянія и др. Весьма интересенъ вопросъ о томъ, въ какой мѣрѣ давленіе свѣта можетъ играть роль тренія при движеніи планетъ. По расчету Пойнтинга давленіе свѣта уменьшаетъ живую силу земного шара ежегодно на ничтожную величину— $4 \cdot 10^{-18}$  ея величины. Бóльшее значеніе получаетъ эта сила для метеорной пыли и кометныхъ хвостовъ.

Въ настоящемъ очеркѣ изложены, повидимому, всѣ экспериментальныя работы, касающіяся вопроса о давленіи свѣта. Исчерпывающій списокъ всей литературы вопроса можно найти въ упомянутомъ уже обзорѣ Хазенерля, а также въ обзорѣ П. Н. Лебедева <sup>1)</sup> «Die Druckkräfte der Strahlung», помѣщенномъ въ той же книгѣ *Lehrb. d. Radioact. u. Electr. стр. 305.*

*А. Тудоровскій.*

### Электrolитическое производство очень тонкихъ металлическихъ нитей.

А. Абраамъ, Нг. Abraham. *Comptes Rendus* 140, 1444. 1905 г.

Простой способъ для того, чтобы уменьшить діаметръ данной проволоки. Очень сильный токъ пропускается черезъ очень слабый растворъ соли (нѣсколько десятыхъ процента) того же металла, какъ и проволока, причемъ проволока служитъ анодомъ. Одновременно измѣняется электрическое сопротивление, и такимъ образомъ можно судить о толщинѣ получающейся проволоки. Плотность тока должна быть порядка сотыхъ долей ампера на 1 кв. см. поверхности проволоки. При соблюденіи этихъ условій даже очень тонкія металлическія нити получаютъ настолько однородными по всей длинѣ, что предѣльную нагрузку можно рассчитывать изъ прежней предѣльной нагрузки, помноживъ ее на отношеніе прежняго электрическаго сопротивленія къ вновь получившемуся.

**Замѣтка Д'Арсонваля относительно горѣлки съ пламенемъ ацетилена въ кислородѣ.** (*Journ. de Physique* 4, p. 192. 1905 г.).

Высокая температура, получающаяся при сгораніи ацетилена въ кислородѣ, заставила предполагать, что подобное пламя можно съ успѣхомъ примѣнять для цѣлей освѣщенія. Къ сожалѣнію, накаливать извѣсть и магнезію нельзя, такъ какъ онѣ легко плавятся въ ацетеленовомъ пламени. Вопросъ былъ удовлетворительно разрѣшенъ Французскимъ обществомъ раствореннаго ацетилена (*Compagnie Française de l'Acétilène dissous*), которое получило вещество, не плавящееся при этой температурѣ изъ смѣси окисей рѣдкихъ металловъ. Пластика этого вещества, въ 15 мм. діам. и 5—6 мм. толщины даетъ около 1500 свѣчей при расходѣ около 50 литровъ ацетилена въ часъ. Составъ вещества повидимому составляетъ тайну Общества.

*Д. С. Р.*

<sup>1)</sup> Lebedew *Ibid.*, p. 305.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Альфа—лучи.

$\alpha$  лучи отличаются отъ двухъ другихъ группъ радиоактивнаго излученія,  $\beta$  и  $\gamma$  значительно большей способностью іонизировать, большой поглощаемостью, и, наконецъ, что особенно важно съ точки зрѣнія теоріи радиоактивныхъ явленій, такъ сказать, обязательнымъ присутствіемъ во всякомъ радиоактивномъ излученіи. До сихъ поръ, по крайней мѣрѣ, не обнаружено такихъ радиоактивныхъ продуктовъ, въ радіаціи которыхъ отсутствуютъ  $\alpha$  лучи, между тѣмъ какъ для  $\beta$  и  $\gamma$  это во многихъ случаяхъ имѣетъ мѣсто.

Вслѣдствіе указанной выше большой поглощаемости, а также сравнительно слабому дѣйствию на фотографическую пластинку и флюоресцирующей экранъ, наблюденіе  $\alpha$  лучей представляло большія экспериментальныя затрудненія, а потому почти до самого послѣдняго времени природа ихъ оставалась мало извѣстной.

Предположеніе, что  $\alpha$  лучи есть потокъ положительно заряженныхъ частицъ, по аналогіи съ  $\beta$  лучами, высказывалось независимо многими изслѣдователями: г-жа Кюри въ 1900 г. высказала это относительно лучей полонія, Стрѣттъ въ 1901 г. и В. Круксъ въ 1902 г. относительно лучей радія.

Экспериментальное подтвержденіе этого взгляда было сдѣлано лишь въ 1903 г. сьерва Рутерфордомъ <sup>1)</sup>, а затѣмъ Декудромъ <sup>2)</sup> и Беккерелемъ <sup>3)</sup>. Методъ наблюденія Рутерфорда состоялъ въ слѣдующемъ: Лучи, испускаемые точкой слоемъ радія, проходили сквозь узкія щели между укрѣпленными параллельно мѣдными пластинами въ іонизаціонную камеру, гдѣ величина іонизаціи измѣрялась при помощи наблюденія скорости разряда электрометра Вильсона. Помѣщая приборъ въ магнитное поле, Рутерфордъ отклонялъ  $\alpha$  лучи ввутьрь боковыхъ стѣнокъ, и тогда іонизація, если и не прекращалась, то уменьшалась въ значительной мѣрѣ; остаточная незначительная іонизація происходила подъ вліяніемъ  $\gamma$  лучей. Чтобы судить о направленіи отклоненія, Рутерфордъ прикрывалъ на половину каналы, по которымъ распространялись  $\alpha$  лучи, слюдяной пластиной; іонизація уменьшалась при этомъ тогда, когда положеніе пластины соответствовало отклоненію положительно заряженныхъ частицъ. Отклоненіе въ электрическомъ полѣ удалось получить лишь съ большимъ затрудненіемъ, главнымъ образомъ по причинѣ трудности имѣть

<sup>1)</sup> Rutherford. Phil. Mag. 5, p. 177. 1903.

<sup>2)</sup> Des Coudres. Phys. Zeitsch. № 17, p. 483. 1903.

<sup>3)</sup> Becquerel. C. R. 136, p. 1517. 1903.



въ присутствіи радія достаточную изоляцію. Беккерель и Декуръ наблюдали отклоненіе  $\alpha$  лучей болѣе точнымъ фотографическимъ методомъ, измѣряя смѣщеніе изображенія щели діафрагмы, сквозь которую пропускался пучекъ лучей. При этомъ, чтобы увеличить полученный эффектъ, направленіе поля во время опыта перемѣнялось, и такимъ образомъ, на фотографической пластинкѣ получалось два изображенія щели, разстояніе между которыми равнялось двойному отклоненію подѣ дѣйствіемъ поля.

Зная отклоненіе пучка  $d_1$  и  $d_2$  въ магнитномъ и электрическомъ полѣ,  $l_1$  и  $l_2$  соответственные длины путей лучей, и наконецъ,  $H$  и  $X$  напряженіе магнитнаго и электрическаго поля, можно вычислить скорость  $V$  и отношеніе  $\frac{e}{m}$  заряда къ массѣ, по формуламъ Д. Д. Томсона

$$V = \frac{d_1 l_2^2 X}{d_2 l_1^2 H} \text{ и } \frac{e}{m} = \frac{2 d_1 V}{l_1^2 H}.$$

Наблюденія Рутерфорда и Декудра дали въ среднемъ слѣдующія величины

$$\frac{e}{m} = 6 \times 10^3 \text{ и } V = 2,5 \times 10^9.$$

Въ 1900 г. Рутерфордъ и миссъ Бруксъ показали, что пучекъ  $\alpha$  лучей, испускаемый обычно радиоактивнымъ веществомъ, состоитъ изъ различныхъ составляющихъ; ими было показано, что лучи  $\alpha$  отъ самого радія болѣе поглощаются, чѣмъ тѣ же лучи отъ его эманаци.

Но болѣе наглядно неоднородность  $\alpha$  лучей была показана лишь въ концѣ 1904 г. Брэггомъ и Климаномъ, установившими <sup>4)</sup> уже послѣ работъ Рутерфорда существованіе послѣдовательныхъ измѣненій радія. Изслѣдуя измѣненія іонизирующей способности  $\alpha$  частицъ въ зависимости отъ пройденной ими предварительно толщи, Брэггъ обнаружилъ, что, если въ качествѣ источника радіаціи брать очень тонкій слой радія, полученный отъ выпариванія раствора радіевой соли на плоской поверхности, то кривая указанныхъ измѣненій имѣетъ ступенчатый видъ.

Обычный экспотенціальный законъ  $I = I_0 e^{-\lambda x}$  по мнѣнію Брэгга, не объяснялъ характера кривой, и онъ высказалъ предположеніе, что  $\alpha$  лучей испускаемые отдѣльными продуктами послѣдовательнаго измѣненія радія, отличаются лишь начальной скоростью, а слѣдовательно и пространствомъ, на которомъ они способны оказывать іонизирующее дѣйствіе прежде, чѣмъ ихъ энергія сдѣлается меньше величины, потребной для іонизаціи. Отдѣльные ступени кривой, по его мнѣнію, соответствуютъ прекращенію іонизаціи лучами одного какого-нибудь продукта. Въ случаѣ же недостаточно тонкаго слоя кривая не имѣетъ такой ступенчатой формы, потому что лучи исходятъ не съ одной глубины и не имѣютъ поэтому определенной начальной скорости. Лучи, исходящіе съ самаго низа слоя, проходятъ передъ выходомъ еще толщу радиоактивнаго слоя, и потому можетъ случиться, что  $\alpha$  лучи продукта наибольшей скорости, исходящіе снизу, могутъ при выходѣ

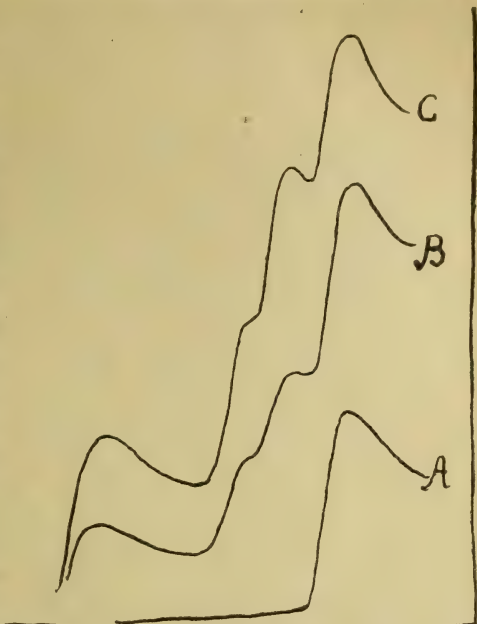
<sup>4)</sup> Bragg. Phil. Mag. 8, p. 719, 726. 1904.

Bragg and Kleeman. Phil. Mag. 10, p. 318, 1905.



имѣть скорость меньшую, чѣмъ лучи наименьшей скорости, исходящіе съ поверхности.

Съ цѣлью провѣрить высказанный взглядъ, Брэггъ взялъ въ качествѣ источника слой радія, продолжительнымъ выпариваніемъ лишенный всѣхъ продуктовъ распада, и наблюдалъ измѣненіе вида кривыхъ во времени. Оказалось, что начальный видъ одноступенчатой кривой, какъ это показано на чертежѣ (кривая А)<sup>1)</sup>, по мѣрѣ нарастанія продуктовъ распада переходилъ въ ясно выраженный четырехступенчатый, и черезъ 28 дней (кривая С) величины этихъ отдѣльных ступеней, если мѣрять ихъ по оси іонизаціи, дѣлались равными, какъ это и слѣдовало по теоріи Рутерфорда для радія въ состояніи радіоактивнаго равновѣсія, когда каждый отдѣльный продуктъ распада испускалъ столько же  $\alpha$  частицъ, сколько и самъ радій.



Изъ своихъ наблюденій Брэггъ даетъ для различныхъ продуктовъ распада слѣдующія величины разстояній возможнаго іонизирующаго дѣйствія въ воздухѣ при 20°C и 76 см.<sup>2)</sup>

Радій . . . . .	3 см.
Эманация или Радій А	} 3,8
Радій А	
Эманация или Радій С	} 4,23
Радій С	
Радій С . . . . .	6,7.

Мак-Клеягъ<sup>3)</sup> повторилъ наблюденія Брэгга для RaC и получилъ совершенно согласный результатъ; его кривая измѣненія іонизирующей способности въ зависимости отъ толщи, пройденной предварительно  $\alpha$  лучами RaC, вполне отвѣчала соответствующей части кривой для Брэгга радія. Вели-

<sup>1)</sup> На черт. по оси ординатъ откладывается іонизація по оси абсциссъ разстоянія отъ препарата радія.

<sup>2)</sup> Авторъ надѣется вычислить, которая изъ двухъ среднихъ группъ  $\alpha$  частицъ принадлежитъ эманации и которая RaA.

<sup>3)</sup> Mc-Clung. Phil. Mag. 11, p. 131. 1906.

чина наибольшего ионизируемаго пути по наблюденіямъ Клевга для  $RaC$  6,8 сантим. Помимо блестящаго подтвержденія гипотезы Рутерфорда <sup>1)</sup> о дивентеграціи радія, работа Брэгга имѣетъ важное значеніе, какъ установленіе новаго метода спектральнаго изслѣдованія радиоактивнаго излученія. Работы Брэгга показали также невозможность при изслѣдованіи  $\alpha$  лучей разсматривать пучекъ, какъ однородный, и во всѣхъ новѣйшихъ работахъ по опредѣленію  $V$  и  $\frac{e}{m}$  <sup>2)</sup> по этой причинѣ уже не пользуются радіемъ въ состояніи равновѣсія, а чаще всего употребляютъ или радій, лишенный всѣхъ продуктовъ распада, или  $RaC$  <sup>3)</sup>. Послѣдній особенно удобенъ тѣмъ, что даетъ возможность получать во-первыхъ вполнѣ однородную радіацію, а во-вторыхъ, необходимый для точныхъ наблюденій тонкій слой.

Различными авторами, г-жей Кюри, Рутерфордомъ, миссъ Бруксъ и другими, въ періодъ 1899—90 гг. было установлено, что  $\alpha$  лучи при прохожденіи черезъ среду поглощаются, лишь приблизительно слѣдуя экспоненціальному закону и пропорціонально плотности вещества. До послѣдняго времени не было выяснено, является ли причиной поглощенія  $\alpha$  частицъ уменьшеніе скорости и кинетической энергіи частицъ, или увеличенія массы ихъ, какъ думалъ Беккерель, или наконецъ, разсѣиванія подъ вліяніемъ электрическихъ силъ при прохожденіи между молекулами и атомами.

Цитированныя выше работы Брэгга выясняютъ и этотъ вопросъ. Наблюдая измѣненіе вида своихъ кривыхъ при прохожденіи  $\alpha$  лучей предварительно черезъ различные металлическіе экраны и газы, онъ показалъ, что видъ кривыхъ остается при этомъ совершенно неизмѣннымъ, уменьшается лишь разстояніе ионизирующаго дѣйствія и при томъ пропорціонально для всѣхъ отдѣльныхъ составляющихъ  $\alpha$  пучка. При прохожденіи черезъ экраны кривая просто какъ бы смѣщается параллельно оси разстояній.

Это обстоятельство дало возможность сдѣлать заключеніе, — что  $\alpha$  лучи при прохожденіи черезъ среду, будетъ ли это газъ или твердое тѣло, не претерпѣваютъ разсѣиванія (если только скорость ихъ уже не достаточно мала), число отдѣльныхъ  $\alpha$  частицъ, равно какъ и масса ихъ остается постоянной, уменьшается лишь ихъ скорость и кинетическая энергія, вслѣдствіи затраты на іонизацію.

Сравнивая далѣе поглощательную, или какъ выражается Брэггъ, останавливающую способность равныхъ вѣсовъ различныхъ веществъ по сравненію съ воздухомъ, онъ нашелъ, что эта способность приблизительно пропорціональна корню квадратному изъ атомнаго вѣса.

Еще большее соотвѣтствіе пропорціональности корню квадратному изъ атомн. вѣса получается, если сравнивать останавливающія способности отдѣльныхъ атомовъ, опредѣляя дѣленіемъ вѣса слоя на его атомный вѣсъ число атомовъ эквивалентныхъ по своему суммарному дѣйствию.

<sup>1)</sup> Rutherford, Phil. Mag. 10, p. 163. 1905.

<sup>2)</sup> Stanley Mackenzie. Phil. Mag. 10, p. 538. 1905.

<sup>3)</sup>  $RaC$  получаютъ, подвергая продолжительному дѣйствию эманации заряженную отрицательно проволочку. Минувъ черезъ 15 эманация претерпѣваетъ полное превращеніе, а  $RaC$  еще достаточное время остается практически неизмѣненнымъ.

Нѣкоторые изъ данныхъ Брэгга приведены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ при вычисленіи атомный вѣсъ воздуха принятъ равнымъ 14,4.

	I	II	III	I	II	III
H		·246	0·265	Sn	3·42	2·88
воздухъ	1	1	1	Ag	3·11	2·75
Al	1·53	1·38	1·38	Pt	4·12	3·7
Cu	2·42	2·1				

Въ колоннахъ I, II и III указываются вещество, останавливающая способность и относительныя величины квадратнаго корня изъ атомнаго вѣса.

Если полученные результаты построить графически, то на одной прямой приходится и металлы, и газы, исключеніе составляютъ лишь пары и газы сложной молекулы. Они образуютъ свою независимую прямую, и Брэггъ объяснялъ это исключеніе возможностью восстановления іоновъ вслѣдствіи сложности молекулы.

Такое любопытное атомное свойство, по мнѣнію Брэгга, едва ли можно объяснить различіемъ энергій потребной на іонизацію атома или молекулы. Этому, по его мнѣнію, противорѣчатъ тотъ фактъ, что для всѣхъ газовъ при полномъ поглощеніи  $\alpha$  лучей іонизація, т. е. число іоновъ, а слѣдовательно и энергія, затраченная на образованіе каждаго получаются одинаковыя. Брэггъ полагаетъ, что такое свойство объясняется просто геометрической формой атома или молекулы; онъ думаетъ, что явленіе достаточно понятно, если слѣдуя Мейеру, полагать, что строеніе атомовъ—дисковое, и іонизація совершается лишь по периферіи; при такомъ предположеніи число возможныхъ образованій іоновъ для каждаго атома будетъ пропорціонально корню квадратному общаго ихъ числа.

Высказанное Брэггомъ предположеніе уменьшенія скорости  $\alpha$  частицъ при прохожденіи черезъ среду, вполнѣ подтверждается Рутерфордомъ <sup>1)</sup> и Беккерелемъ <sup>2)</sup>. Рутерфордъ наблюдалъ измѣненіе кривизны траекторіи  $\alpha$  частицъ при прохожденіи въ магнитномъ полѣ черезъ различное число листочковъ алюминія толщиной 0,00031 см.

Результаты его наблюденій надъ уменьшеніемъ скорости и соотвѣтственное уменьшеніе энергій приведены въ слѣдующей таблицѣ, причемъ  $V_0$  означаетъ скорость альфа-частицъ при отсутствіи алюминиевыхъ экрановъ.

Число лст.	Набл. скор.	Энергія набл. изъ уменш. іониз.	Энерг. вычисл.
0	1·00 $V_0$	100	100
5	·85	73	75
8	·76	58	61
10	·73	53	51
12	·64	41	41

Какъ видно изъ таблицы, относительное уменьшеніе энергій. вычисленной

<sup>1)</sup> Rutherford. Phil. Mag. 10, p. 170. 1905 г. 11, p. 166. 1906.

<sup>2)</sup> Becquerel. Phil. Mag. p. 11, 722. 1906.



изъ наблюденій скорости, хорошо совпадаетъ съ найденнымъ изъ наблюденій уменьшеніемъ іонизаціи.

Принимая каждый алюминіевый листочекъ эквивалентнымъ 0,54 см. воздуха, Рутерфордъ даетъ слѣдующія величины относительныхъ скоростей  $\alpha$  частицъ, испускаемыхъ различными продуктами дезинтеграціи радія.

Напб. іон. пут,	Скор.
Радій . . . . 3 см.	0,82V <sub>0</sub>
Эманация . . . 3,8—4,4	0,87—90V <sub>0</sub>
Радій А . . . . 4,4—3,8	0,90—87V <sub>0</sub>
Радій С . . . . 6,7	1,00V <sub>0</sub>

Въ той же работѣ Рутерфордъ показалъ, что фотографическое дѣйствіе — дѣйствіе на флюоресцирующій экранъ прекращается одновременно съ іоннизирующимъ дѣйствіемъ, когда  $\alpha$  лучи проходятъ толщу 13 алюминіевыхъ листочковъ, и скорость ихъ уменьшается приблизительно на 60%. Откуда онъ дѣлаетъ между прочимъ слѣдующее важное заключеніе, что излученіе  $\alpha$  частицъ можетъ быть не исключительнымъ свойствомъ однихъ только радиоактивныхъ веществъ; это свойство дезинтеграціи можетъ быть общимъ свойствомъ природы, но обнаруживается лишь тогда, когда  $\alpha$  частицы имѣютъ достаточную начальную скорость.

Въ настоящее время можно считать достаточно выясненнымъ и вопросъ о зарядѣ  $\alpha$  частицы. Экспериментальныя затрудненія, которыя представлялись при обнаруженіи этого заряда, какъ показалъ Д. Д. Томсонъ <sup>1)</sup>, заключаются въ томъ, что при прохожденіи  $\alpha$  частицъ сквозь экраны образуются вторичныя лучи типа  $\beta$  малой скорости. Присутствіе отрицательныхъ зарядовъ этихъ лучей и маскируетъ зарядъ  $\alpha$  частицъ Д. Д. Томсонъ показалъ, что, если помѣстить радій-теллуръ, излученіе котораго составляютъ только альфа-частицы, въ сильное магнитное поле, то эти вторичныя лучи отклоняются, и тогда можно обнаружить положительный зарядъ  $\alpha$  частицъ. Рутерфордъ <sup>2)</sup>, работая независимо отъ Д. Д. Томсона, сдѣлалъ аналогичныя наблюденія болѣе тщательно и получилъ, что 0,484 мгр. бромистаго радія излучаетъ каждую секунду  $9,8 \times 10^{-13}$  кулонъ, откуда, полагая зарядъ каждой частицы равнымъ  $1,13 \times 10^{-19}$  кул., онъ могъ вычислить, что каждый граммъ чистаго радія въ состояніи радиоактивнаго равновѣсія долженъ излучать  $2,5 \times 10^{11}$  частицъ въ секунду, что близко къ величинѣ  $2 \times 10^{11}$ , найденной равнѣе калориметрическимъ путемъ.

А. Шапошниковъ.

## В. Франклинъ, какъ ученый и какъ общественный дѣятель.

Рѣчь, произнесенная Н. А. Гезехусомъ на Общемъ Собраніи Р. Физ.-Хим. Общ. 16 (29) апрѣля 1906 г.

Отъ Американскаго Философскаго Общества въ Филадельфіи Отдѣленіе Физики нашего Общества получило приглашеніе принять участіе въ чествованіи памяти великаго Франклина по поводу исполнявшагося въ началѣ этого года

<sup>1)</sup> J. J. Thomson. Proc. Comb. Phil. Soc. Nov. 14. 1904, Nature, Dec. 1904.

<sup>2)</sup> Rutherford. Phil. Mag. 10, 193. 1905.

двухсотлѣтія со дня его рожденія. По порученію Отдѣленія Совѣтъ составилъ и послалъ въ Филадельфію 11 (24) марта слѣдующее привѣтствіе, написанное какъ по русски, такъ и по англійски: «Физическое отдѣленіе Русскаго Физико-Химическаго Общества привѣтствуетъ Американское Философское Общество съ 200-лѣтней годовщиной со дня рожденія Веніамина Франклина.—Для всѣхъ насъ это имя напоминаетъ о свѣтломъ царствѣ идеаловъ и разума.—Русскія дѣти въ одной изъ первыхъ своихъ книгъ читаютъ описаніе жизни В. Франклина, какъ примѣръ добрыхъ качествъ человѣка; юноши въ школахъ учатся на примѣръ Франклина, какъ смѣлая мысль побуждаетъ грозныя явленія природы; передъ гражданами великой Россіи, переживающей новую ступень движенія къ свободѣ, возстаетъ славный образъ вождя великаго Американскаго народа.—Физическое отдѣленіе посвящаетъ свое апрѣльское засѣданіе памяти В. Франклина, заложившаго то простѣйшее и глубочайшее ученіе объ электричествѣ, которое, какъ прекрасный цвѣтокъ, вновь расцвѣло на научной нивѣ, утучненной поразительными открытіями послѣднихъ лѣтъ». — Хотя, какъ видно изъ этого письма, первоначально предполагалось прочесть докладъ о научныхъ трудахъ Франклина въ засѣданіи физическаго отдѣленія, но, принимая во вниманіе огромное, универсальное значеніе Франклина въ исторіи науки, совѣтъ (въ засѣданіи 30 марта) пришелъ къ заключенію, что чтеніе памяти этого великаго человѣка уместнѣе въ Общемъ Собраніи.

Франклинъ знаменитъ одинаково и какъ великій ученый, создавшій ученіе объ электричествѣ и изобрѣвшій *громоотводъ*, и какъ выдающійся общественный дѣятель, боровшійся за независимость и свободу народа и указавшій вполне ясно, остроумно и убѣдительно на мѣры, которыя, въ параллель къ упомянутому изобрѣтенію, можно бы назвать *погромоотводами*.

Теперь, черезъ 200 лѣтъ отъ рожденія Франклина и болѣе 100 лѣтъ послѣ его смерти, мы снова переживаемъ и научныя, и политическія событія, сходныя съ тѣми, которыя составляли предметы размышленій и волненій великаго человѣка.

Въ области электричества, которую Франклину посчастливилось значительно расширить и освѣтить, въ настоящее время, благодаря накопившимся новымъ фактамъ, не укладывающимся въ прежнія рамки установившейся теоріи, идетъ разработка новой, такъ называемой электронной теоріи, очень напоминающей въ сущности старую унитарную теорію Франклина.

Какъ понятны и близки въ настоящее время для насъ также и тѣ политическія идеи, которыя воодушевляли Франклина, и которымъ онъ служилъ и словомъ и дѣломъ. Его памфлетъ подъ заглавіемъ «Какъ изъ великой имперіи сдѣлать маленькое государство» точно будто написанъ по поводу современныхъ намъ событій. Точно прямо къ намъ относится, напримѣръ, слѣдующая фраза: «Не слушайте никогда друзей народа, думайте всегда, что народныя жалобы—выдумки горсти демагоговъ, и что вамъ стоитъ только словить ихъ и перевѣшать, тогда будетъ все спокойно».

Этими мимолетными указаніями на крупную политическую роль Франклина въ исторіи Америки придется намъ здѣсь и ограничиться; въ послѣдующихъ воспоминаніяхъ о Франклинѣ мы, само собою понятно, должны остановиться только на его не мевте крупныхъ научныхъ заслугахъ передъ человѣчествомъ. Прежде чѣмъ перейти однако къ докладу о его научныхъ трудахъ, мнѣ остается еще напомнить вамъ вкратцѣ о главнѣйшихъ біографическихъ свѣдѣніяхъ о немъ.



Въ біографіи Франклина прежде всего бросается въ глаза, что жизнь его представляетъ рѣдкій примѣръ, когда человѣкъ достигаетъ высокаго положенія благодаря исключительно только своимъ природнымъ дарованіямъ. Всѣ же внѣшнія обстоятельства его ранней молодости могли служить только помѣхами, которыя съ большимъ трудомъ приходилось преодолевать. Родился онъ 17 января 1706 г. въ Бостонѣ, въ Сѣверной Америкѣ въ бѣдной ремесленной семьѣ. Отецъ его былъ англичанинъ, мыловаръ, а мать голландка. Кромѣ сына Веніамина у нихъ было 16 дочерей. Въ ранней юности Веніаминъ принужденъ былъ помогать своему отцу въ вареніи мыла и въ изготовленіи свѣчей, что препятствовало его школьнымъ занятіямъ. На двѣнадцатомъ году онъ былъ отданъ въ обученіе въ типографію своего своднаго брата Іакова. Здѣсь условія были болѣе благопріятны для удовлетворенія его потребности въ чтеніи и самообразованіи. Онъ и самъ сталъ пытаться свои силы въ сочинительствѣ въ области народной поэзіи. Ему удалось даже напечатать два изъ своихъ стихотвореній, которыя онъ самъ же затѣмъ продавалъ на улицѣ. Стоитъ указать, съ какимъ упорствомъ и систематическою послѣдовательностью онъ стремился выработать себѣ хорошій слогъ. Для этой цѣли онъ выписывалъ изъ понравившейся ему газетной статьи всѣ мѣткія слова и удачныя выраженія въ особую тетрадь, которую затѣмъ пряталъ; по прошествіи нѣкотораго времени онъ пробовалъ письменно возстановить прочтенную статью по памяти, примѣнивъ въ ней тѣ слова и фразы, которыя были имъ занесены въ тетрадь; случивъ послѣ того свою рукопись съ оригиналомъ, онъ получалъ возможность убѣдиться въ ея недостаткахъ и вмѣстѣ съ тѣмъ и исправить ихъ. Въ то же время онъ продолжалъ свое самообразование изученіемъ серьезныхъ философскихъ и научныхъ сочиненій, какъ напр. Локка и др. Между прочимъ онъ усердно изучалъ также безъ помощи учителя и математику. Въ 1720 г. братъ его сталъ издавать политическую газету, первую и единственную тогда въ Америкѣ. Веніаминъ воспользовался этимъ случаемъ, чтобы испытать свои силы въ качествѣ журнальнаго писателя. Измѣненнымъ почеркомъ онъ написалъ статью и положилъ ее ночью у дверей типографіи. Велико было его удовольствіе, когда онъ увидѣлъ статью свою напечатанною. Но затѣмъ по поводу дальнѣйшаго его участія въ газетѣ у него произошла съ братомъ размолвка. Вслѣдствіе этого онъ въ 1723 г. ушелъ тайно въ Нью-Йоркъ, а затѣмъ въ Филадельфію, гдѣ ему удалось пристроиться въ одной типографіи. Вскорѣ послѣ того онъ былъ отправленъ губернаторомъ Кейтомъ въ Лондонъ для закупки разныхъ типографскихъ принадлежностей. Въ 1726 г. онъ вернулся въ Филадельфію, и здѣсь ему удалось вмѣстѣ съ другомъ своимъ Меридисомъ основать собственную типографію, а также и научно-политическое общество, нѣчто вродѣ частной академіи, на еженедѣльныхъ многочленныхъ застѣданіяхъ которой обсуждались вопросы какъ политическіе, такъ и научные, преимущественно изъ области естествознанія. Женился онъ въ 1730 г. на миссъ Ридъ. Кромѣ газеты онъ сталъ издавать въ 1732 г. съ большимъ успѣхомъ «Poor Richard's Almanac». Въ томъ же 1732 г. онъ учредилъ въ Филадельфіи первую публичную бібліотеку. Затѣмъ послѣдовательно онъ образовалъ въ томъ же городѣ пожарное и страховое отъ огня общества; въ 1749 г. основалъ по подпискѣ университетъ, а въ 1752 г. больницу; наконецъ въ 1754 г. онъ составилъ планъ «американскаго союза» противъ иноземнаго вторженія, который впоследствии преобразовался въ «Союзъ Соединенныхъ Штатовъ», встрѣченный



въ Англіи съ недовѣріємъ и противодѣйствиємъ. Въ этомъ союзѣ Франклинъ былъ признанъ главою оппозиціонной партіи. Хотя онъ не славился, какъ ораторъ, онъ говорилъ въ собраніяхъ рѣдко и мало, безъ всякихъ риторическихъ украшеній, но ему часто удавалось побѣждать ораторовъ противной партіи простотою, ясностью и убѣдительностью своей рѣчи. Онъ два раза (1757—62 и 1764—75) ѣздилъ по порученію собранія въ Лондонъ для защиты передъ тайнымъ кабинетомъ (privy Council) правъ провинціи. Въ 1776 году онъ былъ отправленъ въ Парижъ въ качествѣ посла Американскихъ Штатовъ для заключенія союза съ Франціей. Тамъ же, позднѣе, онъ принялъ участіе въ заключеніи мира съ Англіей. Только въ 1788 г. онъ вернулся въ Филадельфію и умеръ тамъ 84 лѣтъ 17 апрѣля 1790 г.

На ряду съ разносторонней общественной и государственной дѣятельностью Франклинъ удѣлялъ время и научнымъ трудамъ, которые доставили ему славу гениальнаго ученаго. Въ основанномъ имъ научно-политическомъ кружкѣ онъ въ теченіе десяти лѣтъ (съ 1745 г.) усердно занимался изслѣдованіями электрическихъ явленій, которымъ сегодня будетъ посвященъ особый докладъ. Но его интересовали также вопросы, относящіеся къ метеорологіи, отопленію, теплопроводности, скорости звука, расплыванію масла по водяной поверхности и т. п. Рѣдко почему-то упоминается въ учебникахъ, что извѣстные опыты надъ теплопроводностью твердыхъ тѣлъ произведены Ингенгусомъ (Ingenhouss) по инициативѣ Франклина и что «приборъ Ингенгуса» съ бѣльшимъ основаніемъ можно бы было называть приборомъ Франклина. Ему же принадлежатъ между прочимъ первые непосредственные опыты надъ скоростью распространенія звука въ водѣ, помощью которыхъ онъ установилъ, что въ водѣ звукъ распространяется значительно скорѣе, нежели въ воздухѣ (1762 г.). Извѣстнѣе также его приборъ, такъ называемый Франклиновъ кипятивникъ.

Мы видимъ, что кромѣ болѣе извѣстныхъ его изслѣдованій, касающихся электричества, и другіе поднятые и рѣшенные имъ научные вопросы представляютъ серьезное значеніе въ исторіи физики.

*Н. Гезехусъ.*

## Веньяминъ Франклинъ, какъ изслѣдователь электрическихъ явленій.

Читано на вѣщданіи Р. Ф.-Х. О. 16 апрѣля 1906 г.

Младенческое, первичное знаніе объ электрическихъ явленіяхъ все цѣликомъ выражалось словами: «о силѣ янтара», такъ какъ свойства натертаго янтара было единственнымъ извѣстнымъ электрическимъ явленіемъ.

Лишь съ начала XVII в. возникли слова: «электрическая» сила и «электричество» <sup>1)</sup>, когда Гильбертъ открылъ, что многія другія тѣла, кромѣ янтара, электризуются при треніи, когда понадобилось общее понятіе о чемъ-то, встрѣчающемся въ различныхъ тѣлахъ. При разработкѣ новаго физическаго понятія, которое начинаетъ привлекать науку, обыкновенно прежде всего производится классификація тѣлъ по ихъ отношенію къ изучаемой стихіи;

<sup>1)</sup> F. Rosenberger. Die moderne Entwicklung der elektrischen Principien 1898. p. 3.

старинная наука была особенно склонна къ этой работѣ: тутъ выступали рѣзкія типичности среди физическихъ веществъ, иногда отгѣненные таинственностью. Относительно электричества къ XVIII в. всѣ тѣла были раздѣлены на два противоположныхъ типа: электрическія сами по себѣ—*per se electrica*, какъ стекло, и неэлектрическія (металлы); первыя заключаютъ въ себѣ электричество, вторымъ можно лишь передать зарядъ отъ наэлектризованнаго тѣла; первыя можно наэлектризовать треніемъ, вторыя нельзя. Трудно согласиться, что именно послѣднее ошибочное мнѣніе, объясняемое недостаткомъ въ постановкѣ опытовъ (въ изолировкѣ металла), было основаніемъ всей классификаціи; послѣ Дюфа (съ 1733 г.) мы раздѣляемъ весь міръ физическихъ тѣлъ на два класса: непроводники и проводники, и существуетъ какая-то внутренняя связь между этими двумя классификаціями: теперь не мало между нами представителей того мнѣнія, что проводники—это тѣла, заключающія въ себѣ свободное электричество, т. е. своего рода *per se electrica*.

Но что же такое электричество? 200 лѣтъ тому назадъ вопросъ этотъ былъ уже такъ же труденъ, какъ онъ труденъ и теперь, и по той же причинѣ, несмотря на громадную разницу въ легкости воспріятія тогдашняго физика и современнаго намъ; въ то время физическій міръ, вѣдь, только что раскрывался предъ неутомимыми наблюдателями; и старинный физикъ, окруженный новыми явленіями, принималъ каждое за новое слово изъ устъ природы, за новый примѣръ мудрости ея Творца и вѣрилъ, что понимаетъ Его, пока эта вѣра не разрушалась попытками распоряжаться явленіемъ.

Электричество даетъ начало, казалось, обычнымъ явленіямъ, но странно измѣненнымъ и въ необычной комбинаціи. Наэлектризованное тѣло притягиваетъ—это *Naturae amor*, правда, лишь временно присущая тѣлу; но оно и отталкиваетъ (Герике, 1672 г.),—здѣсь очевидно присутствіе тепловой жидкости, пружинящей, расширяющей тѣла, лишь дѣйствующей в нѣ тѣла, а не только внутри, и не обнаруживающейся въ тепловомъ ощущеніи; въ темной комнатѣ видно, что наэлектризованное тѣло свѣтитъ холоднымъ фосфорическимъ свѣтомъ, способность къ которому Дюфа только что распространилъ на цѣлый классъ тѣлъ, но не на всѣхъ; наконецъ, электричество даетъ искры, которыя послѣ Гука (1680 г.<sup>1)</sup> становились все ярче и громче, и которыя Дюфа извлекалъ къ ужасу присутствовавшихъ даже изъ человѣческаго тѣла, а Грэй сравнивалъ съ молніей<sup>2)</sup>; въ искрѣ видѣли химическій процессъ, взрывъ—но только невѣдомыхъ элементовъ.

Нужно было особое напряженіе физико-философской мысли, чтобы найти нить, распутывающую электрическія явленія. Декартъ (1644 г.), строитель универсальной науки, коснулся и электрическихъ явленій; онъ и сюда примѣнилъ идею о своемъ единомъ матерьялѣ теоріи—первичномъ элементѣ, легчайшей и быстрѣйшей матеріи, вылетающей ленточками изъ заряженнаго тѣла и ищущей въ порахъ и проходахъ окружающей среды легчайшаго выхода; поры изоляторовъ (*per se electrica*) въ высшей степени узки, и Декартова жидкость, не находя пропуска, возвращается къ наэлектризованному тѣлу, толкая къ нему легкіе предметы. Случай можетъ ей представить далекій свободный путь, и тогда она залетитъ въ отдаленнѣйшія тѣла, готовые воспри-

<sup>1)</sup> P. Benjamin. The intellectual rise in electricity. 1895. p. 430.

<sup>2)</sup> P. Benjamin. l. c. p. 486.



нять ее, возбудить въ мозгахъ спящаго поразительные сны, въ народахъ — предчувствія будущихъ событій <sup>1)</sup>).

Такое же представленіе Декартъ высказывалъ и относительно магнитнаго потока, и картезіанство въ ученіи объ электричествѣ было столь сильно, что даже Ньютонъ, противоположность Декарту, представитель индуктивной мысли, въ ученіи объ электричествѣ былъ картезіанцемъ <sup>2)</sup>. Изъ предыдущаго видно, что теорія Декарта допускала множество варіацій, такъ многіе, напр. Эйлеръ <sup>3)</sup>, отождествляли первичную матерію Декарта съ эфиромъ. Аббат Ноллэ, первыя работы котораго относятся къ 1745 г., училъ, «что электрическая матерія выбрасывается изъ заряженнаго тѣла въ видѣ расходящихся лучей; это я называю веществомъ вытекающее (*matière effluente*); такая же матерія, по моему, движется со всѣхъ сторонъ къ наэлектризованному тѣлу, изъ атмосфернаго ли воздуха или изъ другихъ предметовъ; это я называю *matière affluante*: два эти потока, движущіеся навстрѣчу, происходятъ вмѣстѣ, что я обозначаю словомъ *simultanés*» <sup>4)</sup>. Этими двумя потоками Ноллэ разрубалъ тотъ узелъ, который завязывался въ каждой картезіанской теоріи при объясненіи электрическихъ отталкиванія и притяженія. Ноллэ былъ глубоко убѣжденъ, что его теорія не только объясняетъ, но и предсказываетъ: размышляя объ истекающей матеріи (*effluante*), онъ предвидѣлъ, что электризація ускоряетъ испареніе жидкости, высыхание фруктовъ, респирацию животныхъ, что и подтверждалъ своими опытами (I. с., р. 32).

Неизвѣстно, имѣло ли такую же эвристическую цѣну и размышленіе о втекающей матеріи; но, мнѣ кажется, что это предположеніе Ноллэ впервые втянуло въ электрическій процессъ обычныя тѣла въ ихъ нормальномъ состояніи, впервые поставило науку на ту точку зрѣнія, что электричества никакого нѣтъ, а что все явленіе заключается лишь въ нарушеніи обычнаго процесса, обычнаго обмѣна, происходящаго между тѣлами. Подтвержденіемъ этой мысли служить настойчивость, съ которою Ноллэ утверждалъ, что электрическая матерія тождественна съ настоящимъ огнемъ, *vrai feu, feu élémentaire* <sup>5)</sup>; этотъ огонь можетъ жечь, какъ въ искрѣ, которая впервые навела Дюфэ (учителя Ноллэ) на мысль объ электрическомъ огнѣ, но можетъ и не вызывать тепловаго ощущенія, такъ какъ оно относительно.

Электричества нѣтъ, но что же производитъ и поддерживаетъ нарушеніе равновѣсія между тѣлами? въ этомъ вопросѣ Ноллэ, по обычаю того времени, прибѣгалъ къ различнымъ измышленіямъ относительно внутреннихъ поръ въ тѣлѣ, дѣлавшимъ теорію этого вдумчиваго наблюдателя и гибкою, и фантастичною.

Въ различныхъ видоизмѣненіяхъ она была очень распространена въ то время, когда Веньяминъ Франклинъ выступилъ на научное поприще.

Это произошло такъ: въ 1746 г. нѣкто Спенсъ, шотландецъ, привезъ въ Бостонъ простѣйшіе электрическіе приборы и показывалъ опыты. Электрическія явленія удивили и увлекли Франклина; въ этотъ моментъ въ широкой общественной дѣятельности будущаго борца за освобожденіе Америки

<sup>1)</sup> P. Benjamin. I. с., р. 364.

<sup>2)</sup> F. Rosenberger. I. с., р. 6.

<sup>3)</sup> L. Euler. Lettres à une princesse d'Allemagne, 1768—1772 г.

<sup>4)</sup> A. Nollet. Lettres sur l'électricité. Nouv. édition. 1764. I, p. 28.

<sup>5)</sup> A. Nollet. I. с. р. 39, 43 sqq.



былъ періодъ затишья, и Франклинъ весь отдался электрическимъ изслѣдованіямъ его умъ былъ занятъ этимъ дѣломъ такъ, какъ ничѣмъ другимъ до этого времени (I. с. см. ниже, р. 2).

Первымъ подспорьемъ Франклина была книга Уатсона (Experiments and Observations. 1746) медика, члена Кор. Общ., извѣстнаго въ то время англійскаго электрика, присланная Коллинсономъ, тоже членомъ К. О., ботаникомъ, постояннымъ корреспондентомъ Франклина; при книгѣ была переправлена въ Америку и стеклянная трубка подобная описанной Уатсономъ, служащая для полученія электричества; кромѣ того Коллинсонъ снабдилъ Франклина нѣкоторыми практическими указаніями <sup>1)</sup> о томъ, какъ сушить, прогрѣвать эту трубку и проч. Свои изслѣдованія Франклинъ продолжалъ около восьми лѣтъ; за это время онъ только разъ вернулся къ общественной дѣятельности, написавъ политическій памфлетъ «Простая истина», послѣ чего, казалось, совѣтъ покинулъ ее, продавъ свою газету, альманахъ («добряка Ричарда») и типографію; постоянными товарищами при его опытахъ были Киннерслэй, Гопкинсонъ и Сингъ.

Результаты своихъ изслѣдованій Франклинъ описывалъ въ письмахъ Коллинсону, который докладывалъ ихъ предъ К. О.; эти доклады были встрѣчаемы недружелюбно и даже насмѣшками. Письма Франклина къ Коллинсону были изданы частною фирмою въ 1751 г. подъ названіемъ: Experiments and Observations on electricity made at Philadelphia in America by Mr. Benjamin Franklin <sup>2)</sup>. Это изданіе расходилось очень плохо, пока не было переведено по настоянію Бюффона, на французскій языкъ. Во Франціи книга Франклина встрѣтила необычайно горячій пріемъ; его идеи, его опыты, воспроизведенные въ Парижѣ предъ публикой, взволновали всѣ слои общества; напрасно Ноллэ, выступившій противникомъ Франклиновской теоріи, объяснял этотъ успѣхъ тѣмъ, что «les nouveaux spectacles ne manquent guère de faire fortune dans les grandes Villes» <sup>3)</sup>: Франклинъ становится съ этого времени всемірно извѣстнымъ естествоиспытателемъ.

Въ опытахъ Франклина обнаружилась его необычайная способность къ экспериментированію; нужно имѣть въ виду, что, начавъ со стеклянной трубки, перейдя затѣмъ къ стекляному шару, вращаемому за рукоятку и обхватываемому руками наблюдателя (Хауксби, 1709 г.), Франклинъ и его товарищи пользовались, наконецъ, простѣйшею электрическою машиною, изобрѣтенной Сингомъ, со стекломъ, трущимся о подушки. Это былъ совершеннѣйшій источникъ электризаціи. Лейденская банка была только что изобрѣтена (голландецъ Мюшенброкъ, 1745 г.); она наливалась внутри водою, столь мѣшавшей изоляціи стекла, и обхватывалась снаружи руками.

Съ такими средствами, за 1500 лѣтъ отъ центра европейской культуры, въ странѣ, гдѣ едва лишь начали основываться (по инициативѣ того же

<sup>1)</sup> P. Benjamin. I. с., р. 539.

<sup>2)</sup> Это сочиненіе, пополненное множествомъ писемъ и разсужденій Франклина (и его единомышленниковъ), относящихся къ различнѣйшимъ физико-математическимъ вопросамъ («on Philosophical Subjects»), было переведено въ 1769 г. Изданіе этого года мы и имѣемъ въ виду при дальнѣйшихъ цитатахъ въ текстѣ.

<sup>3)</sup> A. Nollet. I. с. р. 6.

Франклина) школы среднего образованія, Франклинъ ко второму году своихъ научныхъ занятій, продолжавъ труднѣйшіе электростатическіе опыты, переоткрывъ многое, что было извѣстно европейскимъ ученымъ, открылъ новые твердо установленные факты и вывелъ науку на новый путь пониманія электрическихъ явленій.

Въ первыхъ письмахъ къ Коллинсону (съ 11 іюля 1747 г.) Франклинъ излагаетъ уже свою теорію банки Мушенброка и свой взглядъ на электричество. Франклинъ отвергаетъ представленіе Мушенброка, что весь процессъ заряженія банки заключается въ передачѣ электричества ея водѣ (внутренней обкладкѣ); онъ утверждаетъ, что оно должно быть отнимаемо при этомъ отъ вѣшной обкладки; оно отнимается чрезъ руку экспериментатора, обхватывающаго банку, или чрезъ полъ, если банка стоитъ на проводникѣ, накапливается въ стеклѣ, которое натирають, и съ него передается внутренней обкладкѣ; банка, поставленная на изоляторъ, не можетъ быть заряжена, т. е. не даетъ искры (р. 14).

Обѣ обкладки банки играютъ одинаково важную роль; одна наполняется электричествомъ, другая лишается его; отсюда слѣдуетъ, что банку можно зарядить и снаружи, если ее изолировать и позаботиться о томъ, чтобы взять электричество отъ ея воды; такимъ образомъ Франклинъ пришелъ къ послѣдовательному соединенію конденсаторовъ (electrical-battery), при которомъ однимъ и тѣмъ же трудомъ можно зарядить нѣсколько банокъ; соединяя ихъ при разрядѣ параллельно въ такомъ числѣ, въ какомъ нужно, можно регулировать силу разряда (р. 28).

Въ «заряженной» банкѣ, взятой въ цѣломъ, электричества нисколько не больше, чѣмъ въ незаряженной, и Франклинъ употребляетъ слово: зарядъ лишь въ уваженіе къ обычаю (р. 24); насколько одна ея обкладка полна электричества и готова выбросить его (is full and ready to throw aut), настолько другая пуста и въ высшей степени голодна (empty and extremely hungry); это ненормальное состояніе не можетъ выравняться чрезъ стекло, но исчезаетъ<sup>1)</sup> съ непостижимою быстротой и силою», если обѣ обкладки соединить проводникомъ (р. 25). Отсюда слѣдуетъ, что для разряженія банки нѣтъ надобности, какъ думали раньше, стоять на полу, но необходимо замкнуть цѣпь между ея обкладками; такъ возникъ курьезный опытъ: два наблюдателя, держась за различныя обкладки заряженной банки, сближали свои губы для поцѣлуя... electrical kiss, р. 10<sup>1)</sup>).

Ученіе Франклина называется унитарной теоріей электричества; по этой теоріи въ каждомъ тѣлѣ находится извѣстное количество электричества; если мы его увеличимъ, то тѣло является заряженнымъ «плюсъ»; въ то же самое время гдѣ-либо должно быть тѣло, настолько же обѣднѣвшее электричествомъ, или заряженное «минусъ»; такимъ образомъ электричество ни увеличивается, ни уменьшается въ своемъ количествѣ (р. 13, 20). Мы видимъ, что унитарная теорія соединяетъ въ себѣ положенія о сохраненіи электричества въ мірѣ, о непремѣнномъ сопутствованіи всякаго (+) заряда равнымъ ему отрицательнымъ и объ одинаковости всѣхъ тѣлъ относительно способности быть наэлектризованными.

<sup>1)</sup> Разумѣется, что лицо, соединенное съ наэлектризованной обкладкой, становится на изоляторъ (on wax).



Франклинъ постоянно употребляетъ термины: тѣла электрическія сами по себѣ (electrics per se) и неэлектрическія (non-electrics); но уже съ первыхъ его писемъ замѣтно пониманіе проводимости (р. 4). Въ послѣдствіи онъ высказался совершенно опредѣленно, что называетъ электрическими *per se* непроводящій тѣла, а проводники—неэлектрическими (р. 81, 263 и друг.), и что стекло также нельзя наэлектризовать, какъ и металлъ, если его во всѣхъ точкахъ соединить съ поломъ. Приэтомъ съ развитіемъ опытнаго матерьяла самое свойство проводимости теряло для Франклина послѣдніе остатки схоластической абсолютности; оно оказалось зависящимъ отъ физическихъ условій тѣла: раскаленное до-красна стекло, расплавленный воскъ, разрѣженный воздухъ приближались къ металламъ.

Мы любимъ ставить точку въ концѣ индуктивно написанной главы. Но Франклинъ принадлежалъ XVIII-му вѣку. Онъ пытается понять, что такое это единое электричество, проявленія котораго онъ раскрываетъ на своихъ опытахъ? Во всѣхъ своихъ разсужденіяхъ онъ называетъ электричество огнемъ, но Франклинъ, который такъ много содѣйствовалъ разсѣянію таинственности съ электрическихъ явленій, онъ не соглашается признать его обыкновеннымъ огнемъ (Common fire) т. е. теплородомъ, но особымъ—электрическимъ (electrical fire). Теплородъ проходитъ сквозь толщу стекла, которая является совершеннымъ непроводникомъ электричества <sup>1)</sup>. Электрический огонь есть тончайшее вещество, частицы котораго расталкиваются съ особенною силою, притягиваясь къ частицамъ матеріи; этотъ огонь образуетъ вокругъ заряженнаго тѣла электрическую атмосферу, распространенію которой мѣшаетъ воздухъ; эта атмосфера должна быть гораздо больше въ разрѣженномъ пространствѣ (р. 263). Франклинъ готовъ былъ признать большую роль электрическаго огня въ физическихъ свойствахъ тѣлъ; если бы можно было, говорилъ онъ, отнять его изъ стекла, которымъ электрический огонь особенно сильно притягивается, то стекло, можетъ быть, потеряло бы свою прозрачность, или ломкость, или упругость (р. 35, 78). Истиннымъ царствомъ электрическаго огня Франклинъ въ мечтахъ своихъ (there is no end to conjectures) считалъ вѣѣ атмосферное пространство, куда древній Аристотель помѣщалъ свою пятую эссенцію (as Antients thought, р. 264), гдѣ сіяютъ сѣверныя сіянія, и откуда можетъ происходить зарядъ вышнихъ облаковъ.

Когда мы читаемъ Франклиновскія слова о взаимномъ отталкиваніи между частицами электричества или частицами обычной матеріи и притяженіи—между частицами того и другого рода, мы чувствуемъ въ себѣ согласіе съ этими представленіями; это потому что мы ньютоніанцы и въ электричествѣ; хотя выбрасываемые тѣломъ стремительные потоки іоновъ становятся намъ все ближе за послѣдніе годы, но это не возвратитъ насъ къ картезіанству въ его чистомъ видѣ. Франклинъ повернулъ науку къ

<sup>1)</sup> Другимъ доводомъ служило распыленіе тонкихъ металлическихъ листовъ, зажатыхъ между двумя стеклами, когда по нимъ посылался разрядъ сильной батареи; металлъ вкрапчивался въ стекло, и на него уже не дѣйствовали самыя сильныя кислоты. По Франклину, это было плавленіе, но безъ тепла (р. 68).



современнымъ ея теоретическимъ основамъ, противъ самого Ньютона <sup>1)</sup>, выступивъ «еретикомъ» (р. 267) въ глазахъ картезіанцевъ, которые любили цитировать рискованныя гипотезы именно на примѣрѣ Ньютона и «тѣхъ лицъ, которые, говоритъ Ноллэ, ставятъ себѣ въ наибольшую заслугу слѣдованіе методѣ этого великаго человѣка» <sup>2)</sup>; они видѣли въ своихъ лишь воззрѣніяхъ свойство очевидности и здраваго отношенія къ наблюдаемымъ фактамъ.

Теперь мы подошли къ центральному мѣсту изслѣдованій Франклина; онъ интересовался (1748 г.) вопросомъ, гдѣ находятся заряды банки Мушенброка. Франклинъ вынулъ изъ заряженной банки пробку съ проволокой, ведущей къ водѣ; это не помѣшало ей дать искру при соединеніи ея «обкладокъ»; тогда, во второй разъ зарядивъ банку, онъ вынулъ пробку съ проволокой и вылилъ изъ банки ея воду въ другой, тоже изолированный сосудъ; этотъ послѣдній не получилъ съ водой заряда, первая же банка, будучи наполнена свѣжей водой изъ чайника, дала искру. Слѣдовательно, вся сила банки заключается въ самомъ стеклѣ» (р. 26). Оставалось рѣшить, не происходитъ ли это только при той замкнутой формѣ стекла, какую представляетъ собою банка; Франклинъ развернулъ ее, приготовивъ такимъ образомъ первый плоскій конденсаторъ, изъ оконнаго стекла между двумя свинцовыми листами <sup>3)</sup>.

Итакъ, двѣ противоположныя стороны стекла, одна «нуждающаяся», другая «изобилующая» не могутъ выравнять своего напряженного состоянія. Такова роль изолятора <sup>4)</sup>.

Ноллэ не могъ уступить въ этомъ; онъ понималъ взаимодѣйствіе, какъ обѣднывающіяся жидкости, и старался убѣдить Франклина, что хоть сколько нибудь стекло должно проводить электрическую жидкость, иначе факты взаимодѣйствія наэлектризованныхъ тѣлъ, раздѣленныхъ стекломъ, для него были необъяснимы. Оба физика говорили на разныхъ языкахъ. Хотя Франклинъ и разсуждалъ еще о порахъ стекла, коническихъ, обращенныхъ остриемъ внутрь и потому не пропускающихъ большія частицы электрическаго огня, но наряду съ этимъ онъ сравнивалъ съ согнутой пружиной стекло, находящееся подъ увеличеннымъ давленіемъ этого огня съ одной стороны и уменьшеннымъ—съ другой (р. 25). Такая пружина съ одной стороны растянута, съ другой сжата; но эти противоположныя деформации могутъ исчезнуть лишь тогда, когда пружина разогнется <sup>5)</sup>. Это послѣднее явленіе аналогично разряду чрезъ проводникъ. Ноллэ успѣшно опровергалъ идею о коническихъ порахъ <sup>6)</sup>, но былъ совершенно неспособенъ

<sup>1)</sup> Въ немногихъ мѣстахъ своихъ писемъ онъ высказывался также рѣшительно противъ теоріи истеченія свѣтовой матеріи, считая свѣтъ колебаніями эфира (р. 264).

<sup>2)</sup> A. Nollet. I. с. р. 36.

<sup>3)</sup> Оказалось, впрочемъ, что Бевисъ нѣсколько раньше пользовался такими конденсаторами, а Ноллэ утверждаетъ, что и Жалаберъ самостоятельно изобрѣлъ такой же приборъ.

<sup>4)</sup> Проводящія обкладки служатъ только къ тому, чтобы собрать силы въ желаемое мѣсто и играютъ роль подобную якору при магнитѣ (р. 28).

<sup>5)</sup> Франклинъ говоритъ, что въ такомъ же смыслѣ заряженную банку нельзя называть „наэлектризованною“, какъ и пружину „упругою“, только потому что она согнута.

<sup>6)</sup> A. Nollet. I. с. р. 52—55.

бенъ постигнуть различіе между разрядомъ и электрическимъ взаимодействіемъ.

Приближаясь къ современному взгляду на электричество, какъ деформацию, на изоляторъ, какъ тѣло, проявляющее свои упругія свойства, Франклинъ задавался и современнымъ неразрѣшимымъ вопросомъ, гдѣ же та причина, которая возбуждаетъ эту деформацию, аналогичная вѣшной силѣ, которая удерживаетъ пружину согнутою. Почему въ этой «чудесной бутылкѣ» (*miraculous bottle*) «равновѣсіе не можетъ быть восстановлено иначе, какъ мнѣшнимъ соединеніемъ» (р. 15).

За 12 лѣтъ до перваго знакомства Франклина съ электрическими явленіями, Дюфэ (1733 г.) доказалъ, что существуетъ два рода электрическихъ зарядовъ: стеклянный и смоляной. Кажется, что Франклинъ не зналъ объ этомъ; въ 1752 г. Киннерслэй самостоятельно открылъ тотъ же фактъ и указалъ на него Франклину<sup>1)</sup>.

Дальнѣйшая исторія этого вопроса всѣмъ извѣстна. Строгимъ послѣдователемъ Франклина оставался петербургскій академикъ Эпинусъ; онъ защищалъ идею о тождествѣ дѣйствій магнитныхъ и электрическихъ; единственное различіе онъ видѣлъ въ томъ, что магнитная жидкость проходитъ чрезъ тѣла съ гораздо большимъ затрудненіемъ, чѣмъ электрическая чрезъ проводники (*non-electrica*<sup>2)</sup>). Эпинусъ развилъ свою идею по методамъ Ньютона въ классическомъ сочиненіи «*Tentamen*»<sup>3)</sup> въ духѣ Франклиновой унитарной теоріи (*elegantissima et phaenomenis miro modo consens theoria Franckliniana*). Но большинство франклинианцевъ склонилось къ дуалистическому взгляду, и это произошло по двумъ причинамъ: въ 1-хъ они не могли объяснить себѣ, какимъ образомъ тѣло болѣе бѣдное электричествомъ, заряженное отрицательно, можетъ оказывать такія же свѣтотовыя и механическія дѣйствія, какъ и положительно заряженное; болѣе понятнымъ казалось, что оно тоже заряжено, но противоположнымъ электричествомъ (Вильке, 1762 г.<sup>4)</sup>). Во 2-хъ, была трудность въ предположеніи взаимнаго отталкиванія между частицами матеріи, противорѣчащемъ закону о всемірномъ протяженіи (Сѣммеръ, 1759 г.).

И недавно еще историки физической науки говорили, что теорія Франклина сошла со сцены. По обычаю большинства писателей XIX в. они не отдавали должнаго тѣмъ основамъ, которыя были заложены Франклиномъ въ ученіе объ электрическихъ явленіяхъ, тѣмъ ньютоновскимъ началамъ, которымъ мы остались вѣрными до послѣдняго времени, хотя бы сводя ихъ къ упругому дѣйствію между частицами діэлектрика; но они и не знали, что новыя явленія приведутъ науку вновь къ унитарной гипотезѣ съ однимъ лишь различіемъ: то неизвѣстное, которое Франклинъ называлъ электричествомъ, онъ полагалъ въ томъ тѣлѣ въ избыткѣ, которое онъ электризовалъ; а такъ какъ онъ электризовалъ отъ стекла, то его единое электричество было стекляннымъ и называется по

<sup>1)</sup> Ф. Розенбергеръ. Очеркъ исторіи физики. 2, р. 340. Спб. 1886.

<sup>2)</sup> F. Aepinus. Akademische Rede von d. Aenlichkeit d. elektr. u. magn. Kraft, р. 41. 1758 (Изд. 1760).

<sup>3)</sup> Tentamen theoriae Electricitatis et Magnetismi. Auctore Aepino. Petro-poli. 1759.

<sup>4)</sup> Ф. Розенбергеръ. Очеркъ исторіи физики. Спб. 1886. 2, р. 340.



его терминологіи положительнымъ (plus). Въ настоящее время большинство признаетъ, что въ природѣ существуетъ одно отрицательное электричество; въ нашихъ рукахъ есть объективный признакъ электрическаго атома, для Франклина была лишь случайность, что онъ не электризоваль отъ шара изъ сѣры, какъ Герики (въ 1672 г.).

Мы болѣе склонны вмѣстѣ съ Кинерслеємъ сказать: да будетъ имя Франклина безсмертно, какъ имя Ньютона (р. 397).

Болѣе высокою задачею, чѣмъ участіе въ развитіи науки, для Веньямина Франклина было участіе въ улучшеніи человѣческой жизни. Съ первыхъ шаговъ своихъ изслѣдованій по электричеству онъ стремится приложить свои умѣнія къ практикѣ. Онъ учить толпу, неустанно демонстрируя свои опыты, устраивая поѣздки съ цѣлью чтенія лекцій по электричеству; онъ лечитъ паралитиковъ и нервно-больныхъ, пропускаетъ чрезъ нихъ разряды лейденской банки. Вмѣстѣ съ Кинерслеємъ они изобрѣтаютъ электро-статическій двигатель, могшій привести въ движеніе вертель (р. 32).

Но серьезнѣйшія изобрѣтенія сдѣланы Франклиномъ на почвѣ его отчетливаго пониманія различной способности опроводимости въ различныхъ тѣлахъ и открытія способовъ, позволяющихъ замѣнить искровой разрядъ постепеннымъ стеканіемъ электричества.

Между двумя проводниками, соединенными съ вѣшной и внутренней обкладками заряженной банки, Франклинъ подвѣсилъ пробковый шарикъ на шелковинкѣ; этотъ шарикъ заколебался, дотрагиваясь то до одного, то до другого проводника, и этимъ своимъ движеніемъ разрядилъ банку (р. 16). Въ противоположность обычному въ то время стремленію получить какъ можно болѣе сильную искру<sup>1)</sup> мы видимъ здѣсь обратное направленіе—обойтись совсѣмъ безъ искры. Это былъ первый медленный разрядъ.

Въ 1749 г. Франклинъ открылъ свойство острія. Заостренный проводникъ, соединенный съ землею, поставленный около заряженного тѣла, снималъ съ него весь зарядъ, и обратно: проводникъ, снабженный остріемъ, хотя и изолированный, не удерживалъ на себѣ заряда. Остріе всасываетъ электричество и выбрасываетъ его, производитъ безъ искры, тихій разрядъ.

Франклинъ объяснялъ дѣйствіе заряженного острія слѣдующимъ образомъ. Атмосфера электрическаго огня имѣетъ форму контура заряженного тѣла; вслѣдствіе этого большія количества огня приходится на единицу поверхности тѣла у болѣе острыхъ угловъ тѣла (огнивающая дуга относительно болѣе отличается отъ огниваемой при меньшихъ радіусахъ кривизны) и испытываютъ меньшую силу притяженія со стороны проводника; они выбрасываются, подчиняясь своимъ силамъ расталкиванія (р. 59). Франклинъ не показалъ, какъ объяснить всасывающее дѣйствіе острія, и былъ неудовлетворенъ своею теоріею. Но для реальной пользы, говоритъ онъ, достаточно знать законъ природы, а то, какъ она его выполняетъ—дѣло умозрѣній (р. 62).

Ноллэ со своей точки зрѣнія полагалъ<sup>2)</sup>, что если на концѣ острія

<sup>1)</sup> Самъ Франклинъ дошелъ до электрическаго умерщвленія индюшки и курицы; Ноллэ могъ похвалиться только убитыми голубями, цыплятами и рыбами (I. с. р. 41).

<sup>2)</sup> A. Nollet. I. с. р. 145.



образуется болѣе легкій выходъ для вещества вытекающаго (effluante), то, само собою понятно, онъ долженъ служить и болѣе легкимъ входомъ для вещества втекающаго (affluante).

Нѣтъ предмета, о которомъ въ письмахъ Франклина упоминалось бы чаще, чѣмъ о заостренномъ проводникѣ, такъ какъ свойство острія и идея о проводимости логически привели Франклина къ изобрѣтенію громоотвода.

Гроза—ужасающее явленіе; съ дикою безпощадностью она выхватываетъ свои жертвы.

Но и самый суевѣрный человѣкъ рядомъ со страхомъ испытываетъ стремленіе укрыться, найти средство спастись отъ ударовъ молніи. Скептический Кардаусъ, отрицая магическое дѣйствіе орлиной кожи и минерала гіацинта, находилъ болѣе вѣрнымъ средствомъ отъ грозы спрятаться въ глубокой погребъ. Былъ изобрѣтенъ удивительный способъ прогнать грозу звономъ освященныхъ колоколовъ: т. напр. въ 1719 г. двое изъ четверыхъ звонарей было убито молніею, разрушившею церковь во Франціи въ мѣстечкѣ Gouisson.

Духъ свободнаго изслѣдованія старался проникнуть въ естественную причину грозы. Къ XVII в. было весьма распространено ученое объясненіе грозы, какъ взрыва сѣры; его придерживался и Франклинъ еще въ 1737 г.<sup>1)</sup>, но, едва приступивъ къ своимъ изслѣдованіямъ, онъ сталъ убѣжденнымъ сторонникомъ электрической теоріи. Франклинъ полагалъ, что частицы морской воды электризуются отъ тренія о частицы солей; эта электризація помогаетъ испаренію воды отъ тепла и служитъ причиною тому, что морскія облака заряжены; двигаясь надъ сушею, при встрѣчѣ съ облаками континентальнаго происхожденія, они разряжаются, происходитъ гроза; частицы разряженной тучи, не расталкиваемыя электрическими силами, соединяются въ капли, и мы наблюдаемъ ливень послѣ перваго же удара молніи. Въ этой роли облаковъ, образуемыхъ сушею, Франклинъ видѣлъ причину того разумнаго явленія, что тучи даютъ весьма рѣдкіе грозы и ливни на океанѣ и на островахъ, удаленныхъ отъ материка (pp. 42—52).

Грозовая туча можетъ разрядиться не только съ помощью незаряженнаго облака, но и чрезъ вершины горъ и возвышенныя части зданій. И если къ этимъ зданіямъ присоединить проводникъ, соединенный съ землей, лучше проводящій, чѣмъ камень и дерево, составляющіе зданіе, то разрядъ пройдетъ чрезъ него, предохранивъ и зданіе, и живущихъ людей. Этотъ проводникъ долженъ быть снабженъ остріемъ (съ позолотой, предохраняющей отъ ржавчины), которое съ особою силою втянетъ въ себя электричество тучи и можетъ ослабить искровой разрядъ.

Франклинъ опубликовалъ идею своего громоотвода, не продѣлавъ самъ прямыхъ опытовъ; первыя искры изъ вертикальнаго желѣзнаго шеста съ остріемъ наверху были получены въ Парижѣ, въ 1752 г. Мѣсяцъ спустя Франклинъ произвелъ свой знаменитый опытъ со змѣемъ, снабженнымъ металлическимъ остріемъ, поднявшимся въ грозовое облако; съ удивительною смѣлостью экспериментатора Франклинъ извлекъ въ свою руку искры того электричества, которое по смоченной дождемъ бичевкѣ змѣя изъ облака было проведено къ землѣ.

1) P. Benjamin. 1. p.

*Am. Mus. Nat. Hist. (Amst.)*

Ноллэ этотъ фантазеръ, какъ его, наконецъ называлъ Франклинь, (hypothesis-maker, p. 407), не вѣрилъ, чтобы возможно было зарядъ тучи, величину превосходящей большой городъ, профильтровать чрезъ кусокъ проводника не толще пальца <sup>1)</sup>; но онъ горячо привѣтствовалъ открытіе атмосфернаго электричества, показавшее, что во всѣхъ лабораторныхъ явленіяхъ не только съ янтарею, но и съ сильными электрическими батареями дѣйствовала лишь ничтожная часть того естественнаго электричества, которое въ грандіозныхъ размѣрахъ существуетъ въ природѣ.

Полагая, что атмосферное электричество проявляется не только во время грозы, но и всегда, участвуя въ жизни организованной, а неорганической матеріи, Ноллэ предлагалъ воспользоваться его «электроскопомъ» для регистраціи и изученія этого новооткрытаго дѣятеля.

Среди благодарностей, благословеній и удивленія не только со стороны американцевъ, но и французовъ и даже англичанъ Франклинь оставилъ научное поприще и вновь вернулся къ той дѣятельности, гдѣ нѣтъ вышнихъ безпощадныхъ силъ, гдѣ безпредѣльна мощь идеальнаго человѣка.

*В. Лебединскій.*

## Электронная теорія, какъ унитарная.

Рѣчь, произнесенная на Франклиновскомъ засѣданіи Р. Ф.-Х. О. 16 апрѣля 1906 г.

Эпоха, переживаемая нами, представляетъ во многихъ отношеніяхъ большую аналогію съ эпохой Франклина. Въ настоящее время, какъ и въ эпоху Франклина, создается, а отчасти уже создалась, новая теорія электрическихъ явленій. Созданію новой теоріи предшествовалъ рядъ удивительныхъ и чудесныхъ открытій и опытовъ. Рядъ ученыхъ, выдающихся по уму и смѣлости научной мысли, содѣйствовали созданію стройной теоріи изъ отдѣльныхъ, казалось, столь противорѣчивыхъ явленій.

Созданіе этой новой теоріи представляетъ особый интересъ для насъ младшаго поколѣнія лицъ, интересующихся физикой. Это почти единственный процессъ физической мысли, который созершался на нашихъ глазахъ. Мы не застали зачатковъ, новой теоріи, но мы были любопытными свидѣтелями ея быстрого роста, ея побѣды и ея перерожденія.

Если въ эпоху Франклина учеными руководили вѣра во всемогущество человѣческаго разума, желаніе проникнуть въ сущность вещей и глубокая увѣренность въ томъ, что природа должна быть создана именно такъ, а не иначе,—то современная теорія, какъ и подобаетъ современной теоріи, содалась подъ давленіемъ явленій.

Явленія властно правили экспериментаторовъ и мыслителей физиковъ къ новому понятію, понятію объ электрическомъ атомѣ.

Было бы очень трудно, да и неумѣстно, перечислить всѣ многочисленныя открытія и явленія, приведшія къ новому понятію.

<sup>1)</sup> А. Nollet. l. c. 156 sqq. Ноллэ указываетъ, что давно предполагалъ электрическое происхожденіе грозы и постоянное существованіе атмосфернаго электричества.



Укажу только на нѣкоторыя, наиболѣе характерныя или же наиболѣе использованныя для новаго ученія. На первое мѣсто надо поставить явленіе лучистой матеріи или катодныхъ лучей.

Еще Фарадей задумывался надъ свойствами лучистой матеріи—состоянія, столь же далекаго отъ газообразнаго, какъ газъ отъ жидкости; состоянія, при которомъ уже исчезаютъ индивидуальныя различія отдѣльныхъ газовъ.

Различныя свойства и проявленія лучистой матеріи или, какъ мы ее называемъ, катодныхъ лучей были открыты и изучены Плюкеромъ, Хитторфомъ, Гольдштейномъ, Круксомъ, Дж. Дж. Томсономъ, Ленардомъ, Кауфманомъ, Перреномъ и цѣлымъ рядомъ другихъ изслѣдователей. Въ 1879 г. Круксъ, этотъ проникновенный и гениальный экспериментаторъ XIX вѣка съ головою, наклонной къ обобщеніямъ и философствованію въ стилѣ XVIII в., докладывая 49 съѣзду Британской Ассоціаціи объ открытой имъ лучистой матеріи, сразу поставилъ вопросъ на общую почву: «Мы, повидному», пишетъ онъ: «наконецъ имѣемъ подъ руками тѣ маленькія частицы, относительно которыхъ мы имѣемъ основаніе предполагать, что онѣ составляютъ физическую основу вселенной. Мы видѣли, что въ нѣкоторыхъ своихъ свойствахъ лучистая матерія такъ же реальна, какъ этотъ столъ, тогда какъ въ другихъ отношеніяхъ она почти имѣетъ характеръ лучистой энергіи. Мы здѣсь коснулись той предѣльной области, гдѣ матерія и сила переходятъ другъ въ друга, той грани между извѣстнымъ и неизвѣстнымъ, которая всегда была для меня особенно привлекательна. Я думаю, что величайшія научныя задачи будущаго найдутъ себѣ рѣшеніе въ этой предѣльной области... Здѣсь, кажется мнѣ, лежатъ послѣднія реальности».

Всякому предоставляется слѣдовать или не слѣдовать за сэромъ Вильямомъ Круксомъ въ его философскомъ порывѣ, но историческое значеніе его работы во всякомъ случаѣ велико. Она первая въ своемъ родѣ. Дальнѣйшія изслѣдованія привели къ выводу, что *единственной* теоріей, объясняющей всѣ проявленія катодныхъ лучей, является электронная или корпускулярная теорія, по которой катодные лучи суть потокъ электрическихъ атомовъ, «корпускуловъ» или «электроновъ». Эти электроны обладаютъ отрицательнымъ зарядомъ  $2.10^{-10}$  эл.-стат. ед., массою, болѣе чѣмъ въ тысячу разъ меньшею, чѣмъ масса атома водорода, и весьма значительной скоростью. Скорость эта, различная при различныхъ условіяхъ электрическаго поля, вообще говоря на одинъ порядокъ меньше скорости свѣта (около  $10^9 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ ).

Зарядъ по величинѣ оказался тѣмъ же, какимъ обладаетъ атомъ водорода въ явленіяхъ электролиза жидкостей. Это, такъ сказать, минимальное «элементарное» количество электричества, встрѣчающееся въ природѣ, «электрической атомъ», по терминологіи Гельмгольца, «молекула электричества» по терминологіи Максвелля. Гельмгольцъ и Максвелль употребили эти выраженія для описанія явленій электролиза, но для насъ они имѣютъ вполне *реальный смыслъ*. Не подлежитъ, конечно, ни малѣйшему сомнѣнію, что такія понятія, какъ напр. понятіе объ одной тысячной атома водорода, чрезвычайно плохо подходили къ большинству научныхъ понятій, выработанныхъ къ концу XIX вѣка; и тѣмъ не менѣе новая теорія съ такой



властной неизбежностью вытекала изъ всѣхъ свойствъ катодныхъ лучей, что не признать ея не было никакой возможности.

Въ 1897 г. Томсонъ чрезвычайно категорически заявляетъ: «I can see no escape from the conclusion, that cathode rays are charges of negative electricity, carried by particles of matter».

Явленіе катодныхъ лучей отнюдь не является единственнымъ подтвержденіемъ существованія электрическаго атома. Обширный классъ активно-электрическихъ явленій, разработка которыхъ связана съ именемъ А. Г. Столѣтова; явленіе снятія заряда съ накаливаемыхъ тѣлъ, явленіе Зеемана, явленія радиоактивности, обратившія на себя такое исключительное вниманіе ученыхъ всего свѣта, и цѣлый рядъ другихъ явленій, о которыхъ не упоминаю, все это приводило къ выводу, что отрицательное электричество обладаетъ *структурой* и *матеріальностью*. Структура его *атомная*. Величины заряда и массы указаны выше. Они всегда одни и тѣ же во всѣхъ разнообразныхъ явленіяхъ. Замѣчу, что въ созданіи теоріи радиоактивности особенно рѣзко сказалось представленіе о матеріальности электричества. Собранію извѣстно, что радиоактивныя явленія объясняются субатомными измѣненіями въ радиоактивныхъ веществахъ. При этомъ происходитъ распадъ матеріи и выдѣленіе электричества.

Итакъ атомъ отрицательнаго электричества, «электронъ», «корпускулъ», былъ найденъ. Но гдѣ же атомъ положительнаго электричества? Въ чемъ онъ проявляется?

До возникновенія электронной теоріи въ наукѣ преобладали дуалистическіе образы и представленія, поэтому творцы новой теоріи усердно искали атомъ положительнаго электричества. Однако эти поиски были довольно трудны, т. к. явленій, въ которыхъ положительные заряды играютъ первенствующую роль, сравнительно меньше, и изученіе ихъ связано со значительными трудностями. Тѣмъ не менѣе такіа явленія есть (напр. закатодные и анодные лучи, затѣмъ  $\alpha$ —лучи радія).

Изъ этихъ явленій были опредѣлены зарядъ, масса и скорость атома положительнаго электричества. Оказалось, что, какъ и слѣдовало ожидать, зарядъ атома положительнаго электричества тотъ же, что и у отрицательнаго электрона, но скорость его значительно меньше, и вмѣстѣ съ тѣмъ его масса того же порядка, что и масса атома водорода.

Тогда то съ новой силой возродилось *унитарное* ученіе объ электрическихъ явленіяхъ. Явленія приводили къ выводу, что отрицательное электричество и есть именно электричество, а положительное электричество есть обыкновенная матерія.

Унитарность и матеріальность электричества—таковы были лозунги новаторовъ конца XIX вѣка.

Въ этомъ смыслѣ Кауфманъ читалъ докладъ на съѣздѣ нѣмецкихъ натуралистовъ; въ этомъ заключается основная мысль электродинамики Вихерта; этими идеями проникнуты работы Томсона того времени. А идеи Дж. Дж. Томсона очаровывали міръ и побуждали по всему фронту. Противники новаго ученія все рѣже и рѣже выступали въ научной литературѣ, но все же они существовали и прежде всего среди химиковъ. Двѣ возможности, вытекавшія изъ новой теоріи, особенно смущали химиковъ: 1) воз-

возможность дробить атомъ, 2) возможность, хотя бы проблематическая, перехода одного химическаго элемента въ другой.

Я не буду здѣсь останавливаться подробнѣе на этомъ вопросѣ. Укажу только на двѣ попытки освѣтить вопросы, исходящіе отъ выдающихся русскихъ химиковъ, почетныхъ членовъ нашего Общества. Д. И. Менделѣевъ попытался сохранить въ неприкосновенности теорію постоянства и недѣлимости атомовъ и вмѣстѣ съ тѣмъ удовлетворить новымъ фактамъ науки. Для этого онъ помѣщаетъ эфиръ въ свою періодическую систему въ нулевой рядъ и нулевую строку и приписываетъ ему опредѣленный, чрезвычайно малый, атомный вѣсъ ( $10^{-6}$ ). Атомы эфира онъ отождествляетъ съ электронами. Такимъ образомъ единственнымъ новшествомъ, какое согласенъ допустить Дм. Ив. Менделѣевъ, является слѣдующее: «Существуютъ элементы съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ, чѣмъ 1».

Другой русскій химикъ академикъ Н. Н. Бекетовъ идетъ значительно далѣе Д. И. Менделѣева. Онъ допускаетъ, что всѣ элементы могли образоваться изъ эфира. Различная степень энергичности разныхъ элементовъ сводится къ ихъ различной способности поглощать энергію эфира. Эфирная среда является какъ бы огромнымъ резервуаромъ энергіи. Эта энергія, по Н. Н. Бекетову, есть энергія движенія. Соответственно этому онъ придаетъ «частицѣ эфира» опредѣленный вѣсъ. «Пока, что вы говори», пишетъ Г. Н. Бекетовъ: «нашъ умъ врядъ ли можетъ себѣ представить энергію безъ матеріи, т. е. представить себѣ живую силу безъ движенія какой нибудь, хотя бы и безконечно малой, массы».

Я не буду входить въ оцѣнку только что изложенныхъ попытокъ; я воспользуюсь ими только для того, чтобы подчеркнуть одну изъ *характерныхъ особенностей* новой теоріи. Электронная теорія по столько же теорія электричества, по сколько теорія матеріи. Недаромъ Дж. Дж. Томсонъ, духовный вождь новой теоріи, называлъ одну изъ своихъ книгъ, посвященныхъ интересующему насъ вопросу «Electricity and Matter». Въ связи съ этимъ находятся попытки цѣлаго ряда ученыхъ, по преимуществу англійской школы, построить атомъ согласно новымъ воззрѣніямъ. Быть можетъ, на этихъ «моделяхъ атомовъ» всего рѣзче сказалась унитарность новаго ученія. До того различна и неравноцѣнна въ нихъ роль  $+$  и  $-$  электричества. Укажу хотя бы на послѣднюю попытку Дж. Дж. Томсона. Дж. Дж. Томсонъ разбираетъ условія равновѣсія *и* отрицательно заряженныхъ частицъ внутри равномерно заряженной положительной сферы. При разборѣ этого вопроса онъ не только строитъ атомъ вещества, но и подходит къ періодическому закону. Однако, приводя атомъ Томсона въ подтвержденіе своей мысли, я долженъ сдѣлать слѣдующую оговорку. Несомнѣнно атомъ Томсона рѣзко подтверждаетъ унитарность новаго ученія, но врядъ ли Томсонъ, опубликовавъ свою статью въ 1904 г., еще вѣрилъ въ другой лозунгъ новаго ученія, въ дѣйствительную матеріальность электрона.

Вопросъ о характерѣ массы электрона заставляетъ меня перейти къ другой группѣ противниковъ новаго ученія, къ противникамъ изъ среды физиковъ.

Главнымъ образомъ двѣ причины вызывали среди физиковъ возраженія противъ электронной теоріи. Первая причина возраженій у электронной теоріи общая со всякой новой теоріей. Новая теорія выступала съ извѣстной



путаницей, не вполне свободная отъ внутреннихъ противорѣчій, съ массою недоговореннаго противъ старой, уже установившейся и разработанной теоріи. Это, конечно, давало пищу возраженіямъ со стороны всѣхъ любителей ясности, системы и методики изложенія.

Вторая причина возраженій, гораздо болѣе важная, характерна для электронной теоріи. Электронная теорія выступала послѣ теоріи Максвелля. Враги и сторонники новаго ученія одинаково были воспитаны на идеяхъ Максвелля, одинаково были проникнуты уваженіемъ къ этимъ высокимъ и отлеченнымъ идеямъ и глубокой увѣренностью въ ихъ правотѣ. Въ ряду съ идеями Максвелля новыя образы, и прежде всего матеріальность электричества, «электрическая матерія», казались грубой картиной, возвращеніемъ на 100 лѣтъ назадъ къ пресловутымъ электрическимъ жидкостямъ.

Сторонники электронной теоріи дѣлали всѣ необходимыя оговорки, но не могли вполне успокоить научной совѣсти. Сила приводимаго довода была такъ велика, что дѣлала самихъ сторонниковъ электронной теоріи врагами матеріальности электричества. Вѣрныя логикѣ эксперимента, они отстаивали новое ученіе, но сами ждали пераго случая, чтобы отказаться отъ матеріальности электроновъ. И въ рѣчахъ сторонниковъ новаго ученія все чаще и чаще звучитъ новая нота, обнаруживается новое слово: «рабочая гипотеза». Рабочая гипотеза—понятіе, получившее право гражданства на рубежѣ двадцатаго вѣка и совершенно немислимое въ восемнадцатомъ вѣкѣ. Здѣсь не мѣсто говорить о значеніи этого понятія въ критикѣ научныхъ основъ вообще, но нельзя достаточно подчеркнуть значеніе его въ интересующемъ насъ вопросѣ. Въ немъ сказалось послѣднее недовѣріе со стороны противниковъ новаго ученія въ немъ же замѣчается желаніе успокоить свою научную совѣсть со стороны сторонниковъ электронной теоріи.

Вопросъ о дѣйствительномъ или же кажущемся характерѣ массы электрона былъ такимъ образомъ выдвинутъ физиками на первую очередь. И здѣсь инициатива принадлежитъ Томсону, который еще въ 1881 году показалъ, что движущееся наэлектризованное тѣло вслѣдствіе возникающаго вокругъ него магнитнаго поля ведетъ себя по отношенію къ окружающимъ тѣламъ такъ, точно его масса увеличилась на нѣкоторую величину. Далѣе же онъ показалъ, что величина «прибавочной массы» зависитъ отъ величины заряда, его формы и скорости движенія. Такимъ образомъ вопросъ о «кажущейся» массѣ электрона свелся къ тому, можетъ ли вся масса электрона безъ остатка быть объяснена, какъ результатъ движенія заряда съ большой скоростью. Рядъ теоретиковъ занялся изслѣдованіемъ этого вопроса, и 1902 годъ принесъ, наконецъ, желанный переворотъ. Совершить его выпало на долю двухъ нѣмецкихъ ученыхъ: теоретика Макса Абрагама и экспериментатора В. Кауфмана.

Кауфманъ изъ наблюденій надъ электронами ( $\beta$ -лучами), выбрасываемыми съ очень большой скоростью радіемъ, показалъ, что дѣйствительно масса электроновъ есть величина переменная, зависящая отъ ихъ скорости, и при томъ зависящая именно такъ, какъ, вытекало изъ формулъ М. Абрагама. А формулы Абрагама были построены въ предположеніи *кажущагося* характера массы электрона. Трудно представить себѣ побѣду болѣе полную, болѣе радостную, чѣмъ побѣда Абрагама и Кауфмана. Работы, въ которыхъ электроны считались обладающими дѣйствительной массой, сразу исчезли и перестали появляться. Противниковъ у Абрагама и Кауфмана совсѣмъ не оказалось.



Нельзя, конечно, не отмѣтить разницы между прежней электронной теоріей и теоріей современной. Въ прежней теоріи мы, по крайней мѣрѣ, иногда имѣли дѣло какъ бы съ завоевателемъ въ завоеванной области. Новые законы еще не написаны, а старые завоеватель уже отмѣнилъ. Въ современной же электронной теоріи, теоріи Лоренца и Абрагама, мы имѣемъ дѣло съ рѣшеніемъ математической задачи изъ электродинамики движущагося тѣла. Рѣшеніе это обладаетъ всѣми атрибутами строгости и законности, свойственными математикѣ. Выѣстъ съ тѣмъ отпало все противорѣчіе съ Максвелемъ. Электричеству придается структура, но не матерьяльность. Выѣстъ съ тѣмъ электроны не обладаютъ свойствомъ дѣйствія на разстояніе, которое характеризовало электрическія жидкости; они окружены электромагнитнымъ полемъ, для котораго справедливы всѣ уравненія Максвеля.

Скептический духъ XX вѣка заставилъ мыслителей отказаться отъ многихъ заманчивыхъ мечтаній. «Физическая основа вселенной, послѣднія реальности», о которыхъ мечталъ Круксъ, ускользнули изъ нашихъ рукъ и оказались фикціей, чѣмъ то кажущимся. (Равнымъ образомъ мы не считаемъ себя въ правѣ изъ существованія живой силы заключать о существованіи массъ, какъ это пытается дѣлать Н. Н. Бекетовъ). Но въ одномъ сэръ Вильямъ Круксъ оказался совершенно правъ, это въ выраженной имъ надеждѣ, что величайшія научныя задачи будущаго найдутъ себѣ рѣшеніе въ электронной теоріи.

Уже теперь результаты, достигнутые этой теоріей, чрезвычайно важны. Не говоря уже о значеніи новыя теоріи въ ученіи объ электричествѣ и въ ученіи о строеніи вещества, мѣняются наши взгляды на основныя понятія механики. Эти послѣднія оказываются тѣсно связанными съ нашими представленіями объ электрическихъ явленіяхъ. Электронная оптика получила неожиданное развитіе, и въ настоящее время даже трудно предвидѣть, насколько электронная теорія поможетъ намъ разобраться въ томъ, что въ концѣ концовъ единственно вѣчно, а именно въ формальной связи явленій. Въ возможности значительно продвинуться впередъ въ изученіи связи явленій творцы электронной теоріи должны почерпать не меньшій стимулъ къ новымъ изслѣдованіямъ, чѣмъ стимулъ, какимъ для людей XVIII вѣка являлась надежда проникнуть въ сущность вещей.

*К. Баумартъ.*

## Неподвижность эфира при движеніи матеріи.

I. Трудами Фарадея, Максвеля, Гельмгольца, Герца и многихъ другихъ изслѣдователей были установлены въ прошломъ столѣтіи законы явленій электромагнитнаго поля, а, слѣдовательно, и законы распространенія свѣта, въ тѣлахъ неподвижныхъ или движущихся съ небольшою скоростью сравнительно со скоростью распространенія электромагнитныхъ возмущеній. Между тѣмъ уже явленіе абераціи, открытое Брадлеемъ въ 1727 г., поставило на очередь вопросъ, каковы законы распространенія свѣта въ томъ случаѣ, если тѣло, воспринимающее свѣтъ, движется съ большою скоростью относительно тѣла, испускающаго свѣтъ, въ частности, какъ объяснить аберацію звѣздъ, происходящую вслѣдствіе движенія земли по ея орбитѣ. Какъ извѣстно, Френель, «изобрѣтатель» свѣтоноснаго эфира, который впослѣд-

ствіи отождествился съ эфиромъ, придуманнымъ для распространенія электромагнитныхъ возмущеній, высказался слѣдующимъ образомъ: трудно объяснить явленіе абберации въ предположеніи, что эфиръ, окружающій тѣла и находящійся въ нихъ, увлекается этими тѣлами во время движенія; эфиръ неподвиженъ между тѣлами; въ прозрачныхъ тѣлахъ плотность эфира, равная  $n^2$  ( $n$ —показ. прел.), при движеніи не измѣняется, т. е. съ одной стороны движущагося тѣла столько же входитъ эфира, сколько выходитъ съ другой стороны; свѣтовые волны увлекаются движеніемъ тѣлъ со скоростью  $u = \frac{n^2 - 1}{n^2} v$ , гдѣ  $v$  скорость движенія тѣла. Изъ послѣдняго положенія вы-

текаетъ, что всѣ законы отраженія, преломленія и т. д. не измѣняются при движеніи среды, въ которой происходятъ оптическія явленія, въ частности величина абберации не измѣнится, если напр. наполнить телескопъ водой (опытъ Эри). Всѣ дальнѣйшіе опыты (Маскара и др.) надъ явленіями преломленія, интерференціи, поляризаціи и т. д. подтвердили этотъ выводъ. Въ особенности важенъ опытъ Физо, который былъ повторенъ съ большою тщательностью Майкельсономъ и Морлеемъ и даетъ возможность непосредственно опредѣлить скорость увлеченія свѣтовой волны  $u$  <sup>1)</sup>.

II. Однако, ни теоретическія воззрѣнія Френеля, ни упомянутые опыты не могутъ считаться исчерпывающими вопросъ о распространеніи эфирныхъ возмущеній по быстро движущимся тѣламъ. Вторымъ способомъ постановки его является чисто электромагнитная теорія и электромагнитные опыты. Герцъ въ своей теоріи электромагнитнаго поля, въ той ея части, которая относится къ движущимся тѣламъ, сдѣлалъ предположеніе, что эфиръ увлекается тѣломъ въ его движеніи. Одно изъ слѣдствій этой теоріи: скорость увлеченія свѣтовыхъ волнъ движущимся тѣломъ равна скорости его движенія  $v$ , а не скорости  $u$ , какъ это слѣдуетъ по формулѣ Френеля. Но, какъ было сказано выше, опыты Физо и Майкельсона и Морлея подтверждаютъ именно формулу Френеля.

Противъ теоріи Герца говорятъ также опыты Эйхенвальда <sup>2)</sup>. Какъ извѣстно, при *измѣненіи* электрическаго поля, въ діэлектрикѣ возникаютъ токи смѣщенія, которые производятъ такое же магнитное поле, какъ и обыкновенные токи въ проводникахъ. Сила тока смѣщенія пропорціональна діэлектрической постоянной  $\epsilon$  діэлектрика (а въ пустотѣ: чистаго эфира) и измѣненію электрической силы въ единицу времени, т. е. производной отъ эл. силы по времени. Опытъ Эйхенвальда былъ поставленъ слѣдующимъ образомъ. Вертикальный эбонитовый дискъ вращается вокругъ горизонтальной оси съ большою скоростью. Въ верхней части диска параллельно его плоскости съ той и съ другой стороны находятся по двѣ неподвижныхъ металлическихъ пластины, такъ что образуются два конденсатора, въ которыхъ діэлектрикомъ служатъ эбонитовый дискъ. Конденсаторы заряжены такъ, что, если въ одномъ линіи силъ направлены въ одну сторону, то въ другомъ онѣ направлены въ обратную сторону. Та часть диска, которая раньше была между пластинами одного конденсатора, при вращеніи диска передвигается въ промежутокъ

<sup>1)</sup> О. Д. Хвольсонъ. Курсъ Физики. 2-ое изд. 2, р. 209. 1904.

<sup>2)</sup> А. А. Эйхенвальдъ. О магнитномъ дѣйствіи тѣлъ, движущихся въ электрическомъ полѣ. Москва. 1904.



между пластинами другого конденсатора. При этомъ нигдѣ въ пространствѣ не происходитъ измѣненія электрическаго поля, такъ какъ пластины конденсаторовъ неподвижны и дискъ вращается въ собственной плоскости, такъ что діэлектрическая постоянная не измѣняется ни въ одной точкѣ пространства. Но въ той части диска, которая, побывавъ въ первомъ конденсаторѣ, вслѣдствіе вращенія проникла во второй, измѣняется направленіе линий силъ, слѣдовательно во время перехода отъ одного конденсатора къ другому въ этой движущейся части диска былъ токъ смѣщенія. Такъ какъ вращеніе диска происходитъ непрерывно, то слѣдовательно и въ промежуткѣ между двумя конденсаторами непрерывно течетъ токъ смѣщенія. Если эфиръ переносится, вращается вмѣстѣ съ дискомъ, то токъ смѣщенія пропорціоналенъ  $\epsilon$ , если же эфиръ, заключенный въ дискѣ, неподвиженъ, то нужно вычесть ту часть тока смѣщенія, которая приходилась бы на эфиръ, если бы онъ участвовалъ въ движеніи; а такъ какъ діэлектрическая постоянная эфира равна 1, то токъ смѣщенія будетъ пропорціоналенъ  $\epsilon - 1$ . Въ этомъ опытѣ наблюдалось дѣйствіе тока смѣщенія на подвѣшенную вблизи магнитную стрѣлку, причемъ ожидаемое дѣйствіе можно было заранѣе вычислять. Если  $\epsilon = 3$ , то дѣйствіе въ первомъ случаѣ должно быть въ  $\frac{3}{3-1} = 1,5$  раза больше, чѣмъ во второмъ. Измѣренія показали, что нужно принять пропорціональность тока смѣщенія величинѣ  $\epsilon - 1$ , причемъ отклоненія отъ вычисленной величины не превышали 8,5%.

III. Обратнo теоріи Герца, теоріа Лоренца <sup>1)</sup> предполагаетъ эфиръ совершенно неподвижнымъ, почему и законы электромагнитнаго поля въ эфирѣ всегда остаются неизмѣнными. Въ каждомъ тѣлѣ находятся чрезвычайно малыя частицы, которыя обладаютъ зарядами, неизмѣнно съ ними связанными, — теперь онѣ называются электронами. Движеніе этихъ частицъ представляетъ изъ себя конвекціонный токъ, и этотъ токъ обладаетъ тѣми же свойствами, которыя обыкновенно приписываются току проводимости. Самый токъ въ проводникахъ есть движеніе электроновъ. Внутри тѣла — діэлектрика или проводника — на электроны, кромѣ молекулярныхъ силъ, дѣйствуютъ силы отъ окружающаго его эфира, т. е. электрическія и магнитныя силы. Если по средѣ проносятся свѣтовая волна, то электроны приходятъ въ колебаніе. Построенная на этихъ основаніяхъ теорія приводитъ къ результатамъ, согласнымъ съ опытами. Чтобы распространить эту теорію на явленія въ движущейся матеріальной средѣ, нужно приписать каждому электрону кромѣ той скорости, которую онъ имѣлъ бы въ неподвижной средѣ, еще нѣкоторую, одинаковую для всѣхъ электроновъ, скорость, которая и представляетъ изъ себя скорость среды по отношенію къ эфиру. Въ виду того, что во всѣхъ явленіяхъ имѣетъ значеніе отношеніе скорости среды къ скорости свѣта, и это отношеніе чрезвычайно мало для наибольшихъ намъ доступныхъ скоростей, Лоренцъ ограничивается выводомъ приближенныхъ формулъ, т. е. откидываетъ всѣ члены, въ которые это отношеніе входитъ въ степени большей, чѣмъ единица. Наибольшая скорость, которой мы можемъ располагать, это скорость самой земли при движеніи вокругъ солнца, отношеніе

<sup>1)</sup> H. A. Lorentz. La théorie de Maxwell et son application aux corps mouvants. Leiden. 1892. Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden. 1895.



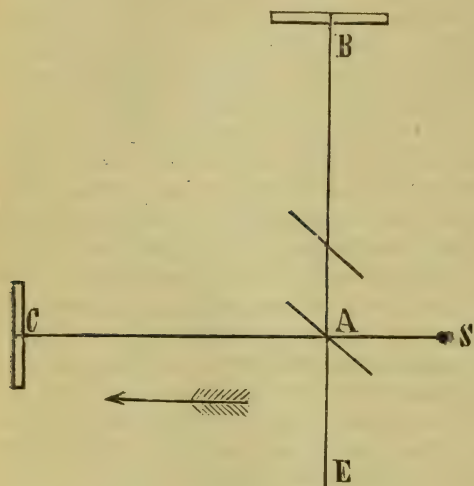
ея къ скорости свѣта, которое будетъ далѣе обозначаться черезъ  $s$ , равно  $10^{-4}$  (прибл.).

Лоренцъ приходитъ между прочимъ къ тому выводу, что движеніе земли не можетъ вызвать никакого измѣненія въ опытахъ съ земными источниками свѣта. Такому положенію противорѣчили повидимому опыты Физо надъ вращеніемъ плоскости поляризаціи луга при преломленіи. Если поляризованный лучъ падаетъ подъ нѣкоторымъ угломъ на поверхность стекла, то плоскость поляризаціи преломленного луча составляетъ съ плоскостью паденія другой уголъ, чѣмъ пл. пол. падающаго луча. Точно также при прохожденіи луча черезъ плоскопараллельную пластинку пл. пол. поворачивается на нѣкоторый уголъ. Уголъ вращенія легко опредѣлить, если поляризовать падающій лучъ никелемъ, а другимъ никелемъ—анализаторомъ—потушить лучъ, прошедшій черезъ пластинку или черезъ цѣлый рядъ пластинокъ. Физо предположилъ, что уголъ вращенія долженъ завистъ отъ движенія земли; поэтому около двѣнадцати часовъ дня, когда направленіе свѣтового луча можно сдѣлать параллельнымъ направленію движенія земли были произведены измѣренія, причемъ одинъ разъ лучъ шелъ черезъ приборъ съ востока на западъ, другой разъ весь приборъ былъ повернуть, и лучъ шелъ въ обратномъ направленіи. Оказалось, что между результатами такихъ двухъ измѣреній существуетъ нѣкоторая всегда одинаковаго знака разница. Технические условія подобныхъ опытовъ очень трудны. Необходимо работать съ бѣлымъ свѣтомъ, такъ какъ точность измѣренія угла поворота при помощи николя или какого нибудь другого прибора чрезвычайно сильно уменьшается при уменьшеніи интенсивности свѣта. Но углы вращенія для лучей разныхъ длинъ волнъ неодинаковы, потому нельзя установить николь анализаторъ на полную темноту, чѣмъ чрезвычайно уменьшается чувствительность этого метода измѣреній. Физо устранилъ этотъ недостатокъ по возможности, но все таки не считалъ свои опыты дающими рѣшительный отвѣтъ. Этотъ опытъ недавно повторилъ Брэсъ <sup>1)</sup> въ усовершенствованномъ видѣ. Пусть поляризованный лучъ падаетъ на пластинку подъ угломъ  $i$  такъ, что плоскость поляризаціи составляетъ съ плоскостью паденія уголъ  $\alpha$ . При прохожденіи черезъ пластинку пл. пол. повернется на уголъ  $\beta$  и, если скажется вліяніе движенія земли, то предположимъ, что этотъ уголъ будетъ  $\beta + \sigma$ . Далѣе лучъ, отразившись подъ очень острымъ угломъ отъ зеркала, идетъ назадъ почти по прежнему направленію и падаетъ на другую пластинку, которую можно ориентировать такъ, что сохраняются прежнія величины  $i$  и  $\alpha$ . При неподвижной землѣ наблюдателю казалось бы, что плоскость поляризаціи возвращается въ прежнее положеніе, т. е. поворачивается назадъ на уголъ  $\beta$ . Но примемъ во вниманіе, что земля движется. Такъ какъ предполагается, что можетъ оказать замѣтное вліяніе только *первая* степень  $s$ , то теперь, при измѣненіи знака  $s$  (изъ положительнаго на отрицательный), уголъ поворота долженъ уменьшиться и будетъ равенъ  $\beta - \sigma$ . Ясно, что въ концѣ концовъ вліяніе движенія земли скажется въ поворотѣ угла поляризаціи на уголъ  $(\beta + \sigma) - (\beta - \sigma) = 2\sigma$ . Неудобство влѣдствіе дисперсіи угла вращенія здѣсь, очевидно, совершенно устраняется. Наблюдая одинъ разъ около 12 ч. дня, когда лучи параллельны движенію земли, другой разъ около

<sup>1)</sup> P. B. Brace. Ph. Mag. 10, p. 591. 1905.

6 ч. веч., когда они перпендикулярны, Бресъ не могъ замѣтить никакой разницы въ измѣреніяхъ, не смотря на то, что они были во много разъ точнѣе, чѣмъ у Физо. Такимъ образомъ нѣтъ ни одного опыта, который опровергалъ бы положеніе Лоренца. Но всѣ эти опыты очевидно просто объясняются и въ томъ предположеніи, что весь эфиръ, заключенный въ землѣ и въ воздушной атмосферѣ земли перемѣщается *вмѣстѣ* съ землею при ея движеніи (Герцъ). Совершенно ясно, что въ этомъ случаѣ нельзя ожидать вліянія не только первой степени, но и другихъ высшихъ степеней.

IV. Между тѣмъ техника оптическихъ экспериментовъ такъ развилась теперь, что при помощи одного изъ чувствительнѣйшихъ приборовъ, интерферометра Майкельсона (см. черт.) можно было надѣяться замѣтить измѣненія, происходящія отъ движенія земли и зависящія только отъ  $c^2$ . При-



боръ Майкельсона устроенъ слѣдующимъ образомъ: Лучи отъ источника свѣта S падаютъ на плоскопараллельную пластинку A и раздѣляются на двѣ части. Огражденные лучи идутъ по пути ABAE (B и C зеркала), преломленные по пути ACAE. При встрѣчѣ происходитъ интерференція, и въ зрительной трубѣ можно наблюдать полосы. Приборъ установленъ такъ, что между обоими лучами нѣтъ разности хода, если онъ неподвиженъ относительно эфира. При этомъ время нужно для того, чтобы пройти тотъ или другой путь  $t = \frac{2s}{V}$ , гдѣ  $V =$

скорости свѣта, а  $s = AB = AC$ . Если приборъ движется по стрѣлкѣ со скоростью земли  $v$ , то, когда лучъ идетъ отъ A къ C, скорость свѣта относительно движущагося прибора  $= V - v$ , когда же, отразившись отъ зеркала, онъ идетъ назадъ къ A, относительная скорость  $= V + v$ . Время нуж-

ное для того, чтобы пройти путь ACA,  $t_1 = \frac{s}{V-v} + \frac{s}{V+v} = \frac{2s}{V} \left( \frac{1}{1 - \frac{v^2}{V^2}} \right)$

или, въ виду малости  $\frac{v}{V} = c$ ,  $t_1 = \frac{2s}{V} (1 + c^2)$ . Если свѣтъ проходитъ путь

ABA по прежнему во время  $t$ , то возникаетъ разность фазъ  $= \frac{2\pi(t_1 - t)}{T} =$

$2\pi \frac{s}{VT} c^2$ , гдѣ  $T$ —периодъ колебаній, и интерференціонныя полосы передви-

нуты. Если повернуть приборъ на  $90^\circ$ , то полосы передвинутся на такую же величину въ другую сторону. Произведенный въ 1881 г. Майкельсономъ опытъ показалъ, что при вращеніи прибора нельзя было констатировать перемѣщенія полосъ. Разобравъ подробно теорію опыта, Лоренцъ выяснилъ, что



вслѣдствіе передвиженія пластинки А во время прохожденія пути АВА замедляется также и ходъ этого луча, такъ что на самомъ дѣлѣ разность фазъ и перемѣщеніе полосъ должно было быть вдвое меньше и могло войти въ предѣлы ошибки опыта. Въ 1887 г. были вновь произведены опыты Майкельсономъ и Морлеемъ. Длина пути  $s$  была посредствомъ многократныхъ отраженій между зеркалами увеличена до 11 м. Можно было наблюдать  $\frac{1}{4}^\circ$  ожидаемаго перемѣщенія полосъ, тѣмъ не менѣе перемѣщенія не было. Необходимо было сдѣлать новую гипотезу, чтобы объяснить этотъ фактъ, что и сдѣлали почти одновременно Фитцджеральдъ и Лоренцъ.

По этой гипотезѣ во время движенія всѣ тѣла сжимаются по направленію движенія. Если предположить, что камень, на которомъ былъ монтированъ интерферометръ, сжимается такъ, что  $s$  уменьшается на  $s \frac{c^2}{2}$  и такимъ образомъ вмѣсто прежней длины  $s$  будетъ длина  $s(1 - \frac{c^2}{2})$ , то  $t_1 =$

$$= \frac{2s \left(1 - \frac{c^2}{2}\right) \left(1 + c^2\right)}{v} = \frac{2s \left(1 + \frac{c^2}{2}\right)}{v}. \text{ Съ другой стороны по вышеприведен-}$$

ному разъясненію Лоренца  $t$  увеличивается для луча АВА, настолько, что для него  $t_2 = \frac{2s}{v} \left(1 + \frac{c^2}{2}\right)$ , отсюда видно, что разности фазъ и слѣдовательно перемѣщенія полосъ не будетъ. Конечно, для всѣхъ тѣлъ сжатіе должно быть одинаково, и оно настолько мало, что діаметръ земли уменьшается вдоль ея движенія только на 6,5 м. Недавно опытъ Майкельсона былъ еще разъ повторенъ Морлеемъ и Миллеромъ <sup>1)</sup>. Приборъ былъ нарочно монтированъ на деревѣ;  $s$  равнялось 16 м., такъ что можно было ожидать перемѣщенія 1,5 полосъ. Измѣренія были произведены чрезвычайно тщательно, тѣмъ не менѣе нельзя было замѣтить никакого передвиженія полосъ. Несомнѣнно, что всякая теорія можетъ объяснить всѣ явленія, если для каждаго новаго факта будетъ предложена новая гипотеза, если къ прежнему механизму, который долженъ былъ представить механизмъ природы, будутъ приложены новые колеса и винты. Такое возраженіе сдѣлалъ Пуанкаре, когда была предложена гипотеза Фитцджеральда и Лоренца. Отвѣчая на это возраженіе, Лоренцъ <sup>2)</sup> расширил и развилъ свою теорію на основаніи двухъ гипотезъ. 1) Электроны во время движенія сжимаются такъ, что по направленію движенія ихъ размѣры уменьшаются въ отношеніи  $\frac{v^2}{v^2 - c^2}$ . 2) Всѣ силы между частицами не заряженными и между частицами и электронами мѣняются при движеніи такъ, какъ измѣняются при движеніи электрическія силы въ системѣ наэлектризованныхъ тѣлъ (измѣненіе порядка  $c^2$ ). Эта теорія, не ограничиваясь только первымъ приближеніемъ, охватываетъ уже большое число фактовъ. Напр., по прежней теоріи плоскій конденсаторъ подвѣшенный на ивти такъ, что его обкладки составляютъ нѣкоторый уголъ съ направленіемъ движенія земли, долженъ нѣсколько повернуться вслѣдствіе этого движенія. Отрицательный результатъ, полученный ТROUTONOMъ и NOBLEMъ <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Morley and Miller. Ph. Mag. 9, p. 680. 1905.

<sup>2)</sup> H. Lorentz. Amsterdam. Proc. 1903—1904, p. 809.

<sup>3)</sup> Trouton and Noble. Phil. Trans. A. 102, p. 165. 1903.



вполнѣ оправдывается новой теоріей. Съ другой стороны, если тѣло сжимается по направленію движенія, то, казалось бы, оно должно сдѣлаться двояко преломляющимъ, какъ это бываетъ при сжатіи напр. стекла въ щипцахъ. Новая теорія это отрицаетъ, и дѣйствительно опыты Рэлея и Бреса дали отрицательный результатъ. Опыты Бреса <sup>1)</sup>, произведенные, какъ всегда, чрезвычайно тщательно, заключались въ слѣдующемъ. Если лучъ свѣта, поляризованный въ плоскости, составляющей уголъ въ  $45^\circ$  съ направлениемъ сжатія, проходить перпендикулярно къ этому направленію черезъ прозрачную среду, то происходитъ эллиптическая поляризація, такъ какъ каждый такой лучъ мы можемъ разложить на два, причемъ одинъ поляризованъ въ плоскости перпендикулярной, а другой параллельной къ направленію сжатія, и оба эти луча распространяются съ неодинаковой скоростью, почему и возникаетъ между ними разность фазъ, производящая эллиптическую поляризацію, пропорціональная длинѣ пути луча. Наблюденія были сначала произведены надъ водой.

Посредствомъ многократныхъ отраженій между зеркалами длина пути луча была доведена до 28,5 м. При помощи полутьневого компенсатора Бреса можно было наблюдать разность хода двухъ лучей въ  $6.10^{-8}\lambda$ , такъ что отъ вниманія наблюдателя не могло ускользнуть измѣненіе въ скорости свѣта равное  $7.8.10^{-13}$  нормальной скорости свѣта въ водѣ для зеленыхъ лучей. Компенсаторъ былъ установленъ, когда направленіе луча совпадало съ направлениемъ движенія земли, и при поворотѣ всего прибора съ наблюдателемъ на  $90^\circ$  никакого измѣненія въ установкѣ нельзя было замѣтить. Между тѣмъ, если бы гипотетическое сжатіе Фитцджеральда и Лоренца могло имѣть значеніе, то разность между скоростями обоихъ лучей была бы въ 1600 разъ больше, чѣмъ та, которую еще можно было констатировать. Расчетъ этотъ производится очень легко, такъ какъ извѣстно измѣненіе коэфф. преломленія воды при сжатіи. Такой же отрицательный результатъ дали и опыты со стекломъ. Итакъ если, согласно новой теоріи Лоренца, и происходитъ сжатіе тѣлъ при движеніи относительно эфира, то оно не вызываетъ двойного лучепреломленія.

VI. Къ сожалѣнію всѣ опыты, подтверждающіе теорію Лоренца, имѣютъ отрицательный характеръ. Гипотетическое сжатіе тоже нельзя измѣрить непосредственно, такъ какъ, очевидно, всѣ мѣрки тоже сжимаются, а оптическіе методы должны дать такой же результатъ, какъ и интерферометръ Майкельсона.

Въ поискахъ за какимъ нибудь приѣмомъ для доказательства неподвижности эфира, Винъ <sup>2)</sup> предложилъ слѣдующую схему опыта. Два источника свѣта  $S_1$  и  $S_2$  находятся на очень далекомъ разстояніи другъ отъ друга; между ними вращаются съ совершенно одинаковой скоростью два зубчатыхъ колеса, какія употреблялъ Физо для опредѣленія скорости свѣта. Если колеса неподвижны, то лучи отъ  $S_1$  проходятъ сначала между зубцами одного, потомъ между зубцами другого колеса. То же будетъ и съ лучами отъ  $S_2$  въ обратномъ порядкѣ. Пусть прямая  $S_1S_2$  совпадаетъ съ направлениемъ движенія земли и колеса вращаются съ громадной скоростью. Лучи отъ  $S_1$ , пройдя

<sup>1)</sup> Brace. Ph. Mag. 7, 317, 1904.

<sup>2)</sup> Wien. Phys. Ztf. 5, p. 585. 1904.

между зубцами первого колеса, попадутъ отчасти на зубецъ второго (аналогично опытамъ Физо); видимая интенсивность лучей уменьшается; то же будетъ и съ лучами отъ  $S_2$  но нѣсколько больше или меньше, такъ какъ скорость свѣта (относительно земли) по  $S_2S_1$  будетъ другая, чѣмъ по  $S_1S_2$ , вслѣдствіе движенія земли. Остается только измѣрять это измѣненіе, для чего Швейцеръ <sup>1)</sup> предлагаетъ болѣе детальную схему. Изъ лучей  $S_1$  выдѣляютъ 2 луча, одинъ сначала идетъ между зубцами обоихъ колесъ, отражается отъ зеркала и возвращается къ мѣсту наблюденія *мимо* колесъ, другой наоборотъ сначала идетъ *мимо* колесъ и возвращаясь проходитъ между зубцами. Оба луча падаютъ на два болометра, составляющіе двѣ вѣтви мостика Витстона. Очевидно, результатъ будетъ такой же, какъ у Вава, интенсивность обоихъ лучей измѣнится неодинаково, и отношеніе этихъ измѣненій (которое пропорціонально  $c$ ) можно смѣрить съ большою точностью. Но остается вопросъ, какъ контролировать скорость колесъ, такъ чтобы она была совершенно одинакова. Майкельсонъ <sup>2)</sup> указываетъ, что электрическіе (у Швейцера предполагаются синхронные моторы для вращенія колесъ) и оптическіе методы контроля недопустимы. Скорость движенія электричества по проволокѣ равна скорости свѣта и будетъ измѣняться при движеніи земли, слѣдовательно контроль допуститъ ошибку такую же, какъ и измѣряемая величина. Механическихъ же методовъ контроля пока не имѣется. Съ своей стороны Майкельсонъ предлагаетъ воспользоваться для рѣшенія вопроса вращеніемъ земли. Предположимъ, что два луча оббѣгаютъ земной экваторъ одинъ по направленію вращенія земли, другой въ обратномъ направленіи. Встрѣтившись снова на мѣстѣ исхода, они интерферируютъ и имѣютъ нѣкоторую разность хода, даже если пути, которые они продѣлали, совершенно одинаковы. Конечно, нѣтъ возможности, да и не нужно ставить опыты въ такихъ грандіозныхъ размѣрахъ. Достаточно, чтобы одинъ изъ лучей какъ нибудь обогнулъ (путемъ отраженія отъ зеркалъ) на землѣ площадь въ 1 кв. км. Конечно, другой лучъ долженъ сдѣлать математически тотъ же путь, но въ обратномъ направленіи, и тогда можно ожидать разность хода въ 0,7 полосы. Пусть источникъ свѣта—щель, освѣщаемая бѣлымъ свѣтомъ, и нить зрительной трубы, въ которую наблюдаютъ интерференцію, совпадаетъ съ изображеніемъ щели, которое даетъ одинъ изъ лучей; если мы затѣмъ наблюдаемъ полосы интерференціи двухъ лучей, то центральная (бѣлая) полоса должна оказаться смѣщенной относительно нити, если эфиръ неподвиженъ.

VII. Нѣсколько въ сторонѣ стоятъ опыты относительно вліянія движенія земли на вращеніе плоскости поляризаціи въ кварцѣ и въ активныхъ веществахъ, такъ какъ теорія не даетъ въ этомъ случаѣ рѣшительнаго отвѣта. Опыты Бреса <sup>3)</sup>, самые точные, говорятъ, что измѣненіе вращенія плоскости поляризаціи меньше  $2 \cdot 10^{-7}$  наблюдаемой величины угла вращенія. Постановка его опыта аналогична съ постановкой при повтореніи опытовъ Физо относительно вращенія пл. пол. при преломленіи. Лучъ свѣта въ длинномъ чашѣ съ тиннымъ масломъ ( $\alpha_r = +103^\circ 33'$  на дециметрѣ) идетъ

<sup>1)</sup> Schweitzer. Phys. Ztf. 5, p. 809. 1904.

<sup>2)</sup> Michelson. Phil. Mag. 8, p. 716. 1904.

<sup>3)</sup> Brace. Phil. Mag. 10, p. 383. 1905.



взадъ и впередъ, отражаясь отъ зеркалъ. Если бы земля была неподвижна, то вращеніе равнялось бы  $0^\circ$ , движеніе же земли (вліяніе первой степени с) должно сказаться и будетъ пропорціонально тому вращенію пл. пол., которое произошло бы, если бы лучъ прошелъ весь путь въ одномъ направленіи. Въ этомъ легко убѣдиться, если примѣнить сюда тѣ соображенія, которыя были сдѣланы при описаніи опытовъ Бресса относительно вращенія пл. пол. при преломленіи. Длина пути = 1640 см., что соотвѣтствуетъ вращенію въ  $21300^\circ$ . Какъ при повтореніи опытовъ Физо, можно было пользоваться бѣлымъ свѣтомъ и произвести измѣренія съ большою точностью. Употребленіе кварца (какъ это дѣлалъ Рэлей), вращательная способность котораго гораздо больше ( $\alpha_r = 21^\circ,7$  для 1 мм.), оказалась неудобнымъ, т. к. кварцъ въ большихъ кускахъ недостаточно однороденъ.

Какъ конечный результатъ всѣхъ опытовъ и теорій за цѣлое столѣтіе, возникла увѣренность, что эфиръ неподвиженъ, но для этого нѣтъ прямого экспериментальнаго доказательства.

Интересно замѣчаніе Кона <sup>1)</sup>, который построилъ теорію электромагнитныхъ явленій совершенно формально, т. е. не дѣлая никакихъ гипотезъ относительно самаго механизма явленій. Конечные результаты его <sup>2)</sup> вполне совпадаютъ съ результатами послѣдней теоріи Лоренца. Онъ говоритъ, что, если въ основаніе теоріи положить неподвижность эфира, то для дальнѣйшаго построенія теоріи понятіе объ эфирѣ совершенно не нужно; достаточно предположить, что электромагнитная энергія можетъ распространиться въ пространствѣ, въ которомъ нѣтъ матеріи. Для чего же тогда нуженъ эфиръ? Для того, чтобы составить себѣ конкретное представленіе, картину, механизмъ явленія, такъ какъ только такое конкретное представленіе ведетъ къ новымъ вопросамъ, къ новымъ загадкамъ природы, къ дальнѣйшему расширенію нашихъ знаній въ этой области.

Д. С. Р.

О нитяхъ, похожихъ на кварцевыя нити по упругимъ свойствамъ.

(Гутъ. К. Е. Guthe. Bulletin of the Bureau of Standards. 1, 101. 1905).

Какъ извѣстно, приготовленіе кварцевыхъ нитей сопряжено съ нѣкоторыми неудобствами, именно требуется высокая температура для плавленія кварца, и трудно получить сколько-нибудь значительную массу плавленнаго кварца (для толстыхъ нитей) безъ пузырей. Авторъ, испробовавъ цѣлый рядъ минераловъ, нашелъ, что стеатитъ можетъ съ успѣхомъ замѣнить кварцъ и тѣмъ не менѣе поддается обработкѣ гораздо легче. Стеатитъ представляетъ изъ себя минералъ, употребляемый для выдѣлки огнеупорныхъ предметовъ, напр., наконечниковъ къ газовымъ рожкамъ. Въ кислородномъ пламени свѣтлѣнаго газа онъ легко и безъ пузырей плавится и можетъ быть вытянутъ въ нить любой тонины. Въ тонкихъ нитяхъ такъ же, какъ и у кварца, незамѣтно упругаго послѣдствія; въ толстыхъ нитяхъ (0,1 мм. діам.) уже замѣчается упругое послѣдствіе того же порядка величины, какъ у кварца, и въ два или три раза меньше, чѣмъ у стали или у фосфористой бронзы. Нити изъ стеатита выдерживаютъ при толщинѣ въ 0,06 мм. нагрузку въ 370 гр., тогда какъ нити изъ кварца при толщинѣ въ 0,075 мм. выдерживаютъ только 280 гр.

Д. С. Р.

<sup>1)</sup> Е. Cohn. Ann. d. Phys. 7, p. 29. 1902.

<sup>2)</sup> Е. Cohn. Ber. d. Berliner. Akad. 1904, p. 1294, 1904.



## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ

### О критической температурѣ.

Критическія явленія послужили основой современной теоріи жидкостей, но, какъ это ни странно, до сихъ поръ не установлено яснаго пониманія явленій, наступающихъ при критической температурѣ. Опредѣляя критическую температуру, какъ ту, выше которой можетъ существовать лишь одна фаза, мы можемъ не интересоваться вопросомъ, какъ происходитъ исчезновеніе другой (жидкой) фазы; перестаютъ ли существовать молекулы жидкости, какъ таковыя, и становятся идентичными съ газовыми молекулами, или же продолжаютъ существовать, но вполне растворяются въ газовыхъ молекулахъ.

Вандеръ Вальсъ въ своей книгѣ совершенно не касается вопроса о томъ, различны ли молекулы жидкости и газа, и происходитъ ли какое нибудь измѣненіе, когда молекула проходитъ сквозь поверхностный слой. Если это видоизмѣненіе (превращеніе *n* газовыхъ молекулъ въ одну жидкую) происходитъ при всѣхъ температурахъ, и число *n* всегда одно и то же, то существеннаго измѣненія въ теоріи это произвести не должно. Эндрью, какъ и Каньяръ де Лятуръ, объяснялъ критическую точку, какъ температуру, когда вся жидкость обращается въ паръ, и менискъ исчезаетъ, такъ какъ плотности жидкости и пара становятся равными.

Однако нѣкоторые факты заставляли предполагать, что явленіе протекаетъ не совсѣмъ такъ. Даже при обыкновенныхъ грубыхъ опытахъ замѣтно, что много выше критической температуры испытуемое тѣло не вполне однородно; наоборотъ струйки и мѣстное появленіе тумана указываютъ на возможность сохраненія болѣе тяжелыхъ частицъ.

Опыты Рамзая <sup>1)</sup> внесли еще больше сомнѣній. Онъ бралъ двѣ широкія трубки, соединенныя болѣе узкой; нижняя была отчасти наполнена напр. муравьинометиловымъ эфиромъ. Послѣ недолгаго нагреванія выше критической температуры и послѣдовавшаго затѣмъ охлажденія вся жидкость оказывалась внизу, и лишь при долгомъ нагреваніи — въ верхнемъ цилиндрѣ <sup>2)</sup>. На подобное же явленіе (диффузію) указывалъ и опытъ Ганная и Гогарта <sup>3)</sup>, наблюдавшихъ критическую температуру на жидкости, окрашенной эозиномъ; и здѣсь флуоресценція мало-по-малу распространялась по всей трубчкѣ при температурѣ выше критической.

Подобный опытъ сдѣлали Кальбетъ и Колардо <sup>4)</sup>; при нагреваніи ра-

<sup>1)</sup> Ramsay. Proc. Roy. Soc. 30, p. 323. 31, p. 194.

<sup>2)</sup> Подобный же опытъ дѣлалъ Batelli. Ann. Chim. Phys. (2) 5, p. 549.

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. 30, p. 179—178.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. (6) 18, p. 269.

створа іода въ  $\text{CO}_2$ , они замѣтили, что выше критической температуры область, гдѣ былъ паръ, остается безцвѣтной, а область бывшей жидкости окрашена въ желтый цвѣтъ. Спектръ поглощенія характеренъ для раствора іода въ жидкой— $\text{CO}_2$ . Впрочемъ Вильярдъ показаль, что и смѣсь іода съ  $\text{CO}_2$  выше  $32^\circ$  даетъ такой же спектръ.

Въ круговой трубкѣ, внизу которой было помѣщено немного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а въ одномъ колѣнѣ жидкая  $\text{CO}_2$ , разница уровней  $\text{H}_2\text{SO}_4$  исчезла не сразу. Впрочемъ, Рамзай <sup>1)</sup> сомнѣвается въ чистотѣ этого опыта. Ф. Гюнъ <sup>2)</sup> замѣтилъ, что при вращеніи трубочки менискъ появляется въ иномъ мѣстѣ, чѣмъ, если оставлять ее спокойной, и, что явленіе происходитъ, какъ если бы жидкость выше крит. темп. была тяжелѣе пара.

Де Геенъ <sup>3)</sup> изъ опыта надъ двумя трубочками, въ одной изъ которыхъ менискъ исчезаль внизу, а въ другой наверху (т. е. въ этой трубкѣ было больше жидкости), нашель, что въ томъ и другомъ случаѣ критическая плотность различна и наибольшее отношеніе  $1:2,16$ . Изъ изотермъ Амага онъ же вывелъ отношенія критическихъ плотностей жидкости и пара  $1:2,17—1:1,98$ . Онъ же вмѣстѣ съ Двельсговерсъ-Дери <sup>4)</sup> измѣрилъ плотности жидкости и пара  $\text{CO}_2$  вблизи критической температуры и пришелъ къ заключенію, что равенство плотностей устанавливается лишь при  $60^\circ$ , а при критической температурѣ отношеніе ихъ тѣмъ выше, чѣмъ болѣе было жидкости въ трубкѣ.

Тотъ же Двельсговерсъ-Дери <sup>5)</sup> показаль, что одно и то же количество  $\text{CO}_2$  и въ той же трубкѣ при температурахъ ниже критической совершенно различно расширяется и сжимается въ зависимости отъ того, какъ его нагрѣвають.

Б. Голицынъ <sup>6)</sup>, измѣряя коэффициенты преломленія жидкости и пара вблизи критической температуры, нашель, что разницы ихъ плотностей для эфира при  $194^\circ$  достигаютъ  $35,5\%$ , а при  $199^\circ$   $14,2\%$ . А. Гагенбахъ измѣрять проводимость жидкости и пара и нашель, что отношеніе проводимостей раствора  $\text{NaBr}$  въ парѣ и въ жидкости  $\text{SO}_2$  равно  $12:126$ .

Траубе значительно подробнѣе рассмотрѣлъ опыты Рамзая, Бателли, Де Геена и Двельсговера-Дери. При охлажденіи, перегрѣтой на  $10^\circ$  выше критической температуры, U-образной трубки туманъ и жидкость появлялись въ одномъ лишь колѣнѣ.

Во многихъ случаяхъ даже при температурѣ на  $10^\circ$  выше критической Траубе удалось наблюдать ясный менискъ въ мѣстѣ сгиба трубки, и даже, если оба колѣна были наполнены неодинаково, то 2 мениска одинъ на сгибѣ, а другой въ томъ колѣнѣ, гдѣ жидкости меньше; и было видно, какъ матерія перетекала изъ сгиба ко второму мениску, пока не установилась полная однородность.

Всѣ описанные опыты являются чисто качественными (за исключеніемъ опытовъ Голицына) и потому чрезвычайно трудно дѣлать изъ нихъ

<sup>1)</sup> Ceitf. Ph. Ch. 14, p. 486.

<sup>2)</sup> C. R. 116, p. 1289.

<sup>3)</sup> Bull. de l'Acad. Belg. (3) 24, p. 96. Zeif. für flüss. Gase 7—9. 1896.

<sup>4)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 30, p. 570, 31, p. 277.

<sup>5)</sup> Bull. Acad. Belg. (3) 30, p. 570.

<sup>6)</sup> Ann. d. Phys. 50, p. 52. 1893. Записки Акад. Наукъ 3, № 2, 11, № 3.

какіе нибудь выводы. Мало того необходимость производить ихъ въ очень маломъ масштабѣ при высокихъ температурахъ <sup>1)</sup> не позволяютъ надѣяться на очень большую точность, вѣрнѣе доказательность опыта; наконецъ, наблюденіе вещества въ запаянной трубкѣ, да еще окруженной одной или двумя баями, дѣлаетъ возможнымъ субъективное толкованіе того, что происходитъ внутри.

Первыя точныя измѣренія были сдѣланы Г. Тейхнеромъ <sup>2)</sup>. Онъ за-  
паивалъ въ трубку съ эфиромъ маленькія бусы разнаго цвѣта и удѣльнаго  
вѣса (отъ 0,350—0,730) и наблюдалъ, какъ распредѣляются онѣ въ  
трубкѣ при нагрѣваніи. Оказалось:

- 1) Пропаданіе мениска зависитъ отъ температуры и высоты жидкости.
- 2) Если не перемѣшивать, то наблюдается разниа плотностей выше критической температуры.
- 3) Главные переходы плотностей въ зонѣ мениска.
- 4) При сильномъ перемѣшиваніи менискъ исчезаетъ рано и наступаетъ полная гомогенность.
- 5) При рядѣ послѣдующихъ нагрѣваній потоковъ и тумана все меньше.
- 6) При охлажденіи (съ температуры выше критической) сгущеніе по всей трубкѣ и дождь въ моментъ появленія мениска.

Что касается до бусъ, то плававшія раньше въ менискѣ онѣ мало-по-малу распредѣлялись по всей жидкости, и лишь одна  $d = 0,578$  остава-  
лась плавать на мѣстѣ мениска.

Тотъ же Тейхнеръ <sup>3)</sup> изслѣдовалъ полную теплоту испаренія эфира и  
нашелъ, что средняя полная теплосмѣстность (частное отъ дѣленія полной  
теплоты на температурный промежутокъ отъ 17° до наблюдаемой темп.  
нагрѣванія) имѣетъ максимумъ вблизи критической точки, а средняя те-  
плосмѣстность за 5° показываетъ *тѣмное* уменьшеніе, вблизи той же темпера-  
туры. Правда первый максимумъ и второй минимумъ не совпали вполне  
съ критической точкой, но всякій работавшій надъ теплосмѣстностями знаетъ,  
что мы изъ опыта получаемъ кривыя лишь приблизительно той же формы,  
что и истинныя.

Единственное слѣдствіе, которое можно было вывести изъ этихъ опы-  
товъ, то, что при критической температурѣ скрытая теплота испаренія  
дѣлается равной нулю, какъ и слѣдуетъ по теоріи Эндрю и Вандеръ  
Вальса. Если оставаться лишь при томъ, что сказано выше, то невоз-  
можно объяснить явленій съ точки зрѣнія теоріи Эндрю и Вандеръ  
Вальса.

Согласно ей полная идентичность жидкости и газа должна наступить  
одновременно съ исчезновеніемъ мениска (вѣрнѣе, второе есть слѣдствіе  
первой). Потоки послѣ исчезновенія мениска, появленіе тумана и жидкости  
не по всей трубкѣ указываютъ на неоднородное распредѣленіе плотности  
и на диффузію. Чтобы объяснить это, Де Геенъ предложилъ теорію обра-  
зованія жидкихъ молекулъ (Fluidone) изъ нѣсколькихъ газовыхъ (gasone).  
Тогда при температурѣ исчезновенія мениска наступаетъ лишь полная ра-  
створимость (тяжелыхъ) сложныхъ молекулъ жидкости въ легкихъ газо-

<sup>1)</sup> Вызвѣрка термометра, опасность взрыва.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 13, p. 595. 1904.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. 13, p. 615—618. 1904.



выхъ молекулахъ. Менискъ исчезаетъ, какъ вѣтъ его между двумя осторожно налитыми другъ на друга растворимыми жидкостями. Лишь значительно выше критической температуры происходитъ вслѣдствіе смѣшенія полная однородность слоевъ. Такимъ образомъ истинная критическая температура лежитъ много выше температуры исчезновеніе мениска и выше температуры равенства плотностей. Всѣ вышеприведенныя явленія легко будутъ объяснены этой теоріей.

Но зато гипотеза де-Геена очень усложняетъ теорію состоявій. Въ самомъ дѣлѣ, если жидкостныя молекулы по мѣрѣ повышенія температуры распадаются на газовыя, то это распаденіе, совершаясь въ зависимости отъ температуры, внесетъ новое усложненіе въ теорію состоявій. Но это еще не такъ важно: вѣдь всѣ уравниенія состоявій лишь приближенныя и въ отступленіяхъ отъ нихъ, можетъ быть, и заключается вліяніе диссоціаціи (или ассоціаціи) жидкихъ молекулъ.

Самое же главное: трудно предполагать, чтобы ассоціація (количество газовыхъ молекулъ въ одной жидкой) была одна и та же для всѣхъ тѣлъ. Трудно предположить, чтобы были одинаково устойчивы молекулы жидкостей, составленныя изъ одного и того же числа тяжелыхъ или легкихъ (можетъ быть, скорѣе имѣетъ значеніе болѣе или меньшій молекулярный объемъ) молекулъ газа. А если такъ, то нужно ожидать различной степени ассоціаціи различныхъ веществъ. Замѣтимъ, что значеніе молекулярнаго вѣса дѣйствительно сказывается на ассоціаціи, *открытой Рамзаемъ*. Она уменьшается по мѣрѣ увеличенія молекулярнаго вѣса.

Если трудно установить различную степень ассоціаціи одного и того же тѣла, то уловить ее для разныхъ тѣлъ было бы возможно. Фактъ ассоціаціи въ жидкихъ молекулахъ для нѣкоторыхъ тѣлъ былъ установленъ В. Рамзаемъ <sup>1)</sup>, но она оказалось совсѣмъ инымъ явленіемъ, чѣмъ то, что предполагалъ Де Геенъ. Ассоциированными оказались не всѣ жидкости, но лишь нѣкоторые гомологичные ряды. Явленіе обуславливалось не физическими свойствами (молекулярнымъ вѣсомъ или объемомъ), но химическими: содержаніе (ОН), (NH<sub>2</sub>), (CN), (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (COOH) и т. д. <sup>2)</sup>.

И не одинъ изъ обыкновенныхъ объектовъ для наблюденія критической температуры (CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, эфиръ) не оказался ассоциированнымъ. Такимъ образомъ, если бы наличность флюидоновъ Де Геена и была установлена, то явленіе Рамзая было бы ассоціаціей флюидоновъ нѣкоторыхъ, гидроксилъ—(и т. д.) содержащихъ жидкостей.

Траубе <sup>3)</sup> послѣдователь Де Геена, считаетъ что существуетъ «только 2 сорта молекулъ жидкостныя и газовыя. Газовыя растворимы въ жидкой фазѣ, какъ жидкія въ газовой. Количество ихъ въ жидкости и насыщенныхъ парахъ зависитъ лишь отъ температуры», и далѣе онъ говоритъ: «жидкости, какъ вода и алкоголь, находятся какъ бы выше критической точки раствора газовыхъ молекулъ въ жидкихъ». Разъ по Траубе и Де Геену температура исчезанія мениска (вѣрнѣе: температура появленія тумана при охлажденіи) есть критическая точка, то ниже ея раствори-

<sup>1)</sup> Смотри сводку. Ж. Р. Ф.-Х. О. 34, р. 250, 641. 1902. 35, р. 319. 1903.

<sup>2)</sup> Можетъ быть ассоціація химическое явленіе: возрастаніе атомности кислорода, азота и т. д.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. 8, р. 267. 1902.

мость газовыхъ молекулъ въ жидкости должна быть ограничена. Степень растворимости, разумѣется, должна быть различна для различныхъ тѣлъ, и это различіе должно рѣзко сказываться на ихъ свойствахъ. Однако до сихъ поръ ни одно изъ свойствъ жидкостей не удалось связать съ этимъ явленіемъ.

Такимъ образомъ теорія Де Геена — Траубе поняла исключительнo для объясненія критическихъ явленій, всѣ же остальные ея выводы—пока ничѣмъ не подтвердились; явленіе же ассоціаціи жидкостныхъ молекулъ, открытое Рамзаемъ, оказалось совсѣмъ иного порядка. Траубе при помощи своего метода пытался вычислить ассоціацію жидкостныхъ молекулъ. Оказались случайныя совпаденія съ числами Рамзая, но возникъ и рядъ очевидныхъ противорѣчій. Правда Траубе, какъ всегда, очень смѣло дошелъ до вычисленія теплоты распада жидкихъ молекулъ на газовыя. Но это вычисленіе, основанное на измѣненіяхъ (очень небольшихъ) величинъ  $b$  Ванъ деръ Вальсовскаго уравненія, во-первыхъ очень ненадежно, а во вторыхъ, по самой малости измѣненій легко могло привести къ постояннымъ величинамъ. Эта постоянная не только для одного и того же тѣла, но и разныхъ тѣлъ величина уже сомнительная. Неужели можно предполагать, что она одинакова для изопентана и этиловаго эфира. Далѣе Траубе попробовалъ изъ своей теоріи вывести законъ Рауля, но опять таки его легко вывести, если признать распадѣніе молекулъ растворителя всегда на часть, соединенную съ молекулой раствореннаго тѣла, и часть свободную, или надо доказать, что флюидоны состоятъ изъ двухъ газоновъ. Если же число газоновъ во флюидонѣ различно, то законъ Рауля получить различные коэффициенты для различныхъ тѣлъ.

Теперь понятно, что очень многіе ученые оказались несогласными съ Де Гееномъ и Траубе. Но тогда оставался вопросъ, какъ объяснить аномаліи критическихъ явленій. Уже Рамзай <sup>1)</sup> указалъ, что въ этихъ аномаліяхъ могутъ имѣть громадное значеніе примѣси постороннихъ веществъ (*особенно воздуха*). Правда, Голицынъ былъ противоположнаго мнѣнія, но стоитъ прочесть переписку Тейхнера и С. Юнга <sup>2)</sup>, чтобы увидѣть, какъ трудно получить совершенно лишенную воздуха трубку. Указывали на вліяніе силы тяжести, такъ какъ при критической температурѣ сжимаемость должна быть очень велика. Въ трубкѣ 10 см. длиною разницы могли дойти до 5—6 мм. Этого, конечно, мало для объясненія разницъ въ опытахъ Голицына (35%) или Де Геена (90%). И наконецъ, указывалось на вліяніе неравномѣрности температуры, такъ какъ при крит. темп.

$$\frac{d\sigma}{dt} = +\infty,$$

гдѣ  $\sigma$ —удѣльный объемъ жидкости. Неравномѣрность температуры была почти всегда на лицо: такъ какъ 1) нагрѣваніе происходитъ снизу (даже въ случаѣ 2-ой, окружающей трубку парафиновой бани); 2) масса жидкости всегда больше массы газа; 3) благодаря поглощенію тепла при

<sup>1)</sup> Zeit. Ph. Ch. 14, p. 486.

<sup>2)</sup> G. Teichner. Ann. d. Phys. 13 и G. Bertrand A. J. Lecarme Ann. Chim. Phys. (8) 7 p. 282.

испареніи; 4) возможно, что при критической температурѣ теплоемкость очень велика. Впрочемъ, разницы температуры кажутся весьма незначительными. Конечно, относительно вліянія всѣхъ этихъ дѣятелей можно спорить, но очень много значить то, что В. Рамзай и его школа, можетъ быть единственные ученые, умѣющіе безукоризненно работать съ газами, нашелъ, что при хорошей очисткѣ уровни  $H_2SO_4$  въ круговой трубкѣ выравниваются очень скоро. Замѣтимъ, что трубки Тейхнера, посланныя С. Юнгу, не оказались столь свободными отъ воздуха, какъ трубки, наполненныя С. Юнгомъ <sup>1)</sup>. И въ этихъ послѣднихъ не оказалось тѣхъ разницъ плотностей, какъ у Тейхнера. Но Юнгъ нагревалъ ихъ безъ парафиновой бани, температура исчезновенія мениска была выше, потоковъ было больше и плотность выравнивалась очень скоро. Повидимому, у него температура не была одинакова выше и ниже трубки, но была ли она одинакова въ жидкой парафиновой банѣ у Юнга?

Изъ всего обзора опытовъ надъ критическими явленіями остаются два факта, которые требуютъ объясненій.

1) Опыты Кальетэ и Коллардо надъ растворомъ іода въ  $CO_2$ .

2) Опыты Тейхнера съ постепеннымъ (выше критической температуры) распредѣленіемъ бусъ въ жидкости. Всѣ же остальные несогласія или объясняются недостатками опыта, или по существу одинаковы съ этими двумя.

Уже Вильяръ доказалъ, что, если Кальетэ и Матіасъ не получили равномернаго окрашиванія всей трубки, то лишь потому, что не выждали времени нужнаго для диффузіи іода по всей трубкѣ.

Такъ какъ теперь можно считать установленнымъ, что твердыя тѣла растворимы въ сжатыхъ газахъ такъ же, какъ въ жидкостяхъ, то понятно, пока коэффиціентъ распредѣленія (растворимость въ жидкости относительно растворимости въ парѣ) очень великъ, то окрашена только (или болѣе рѣзко) жидкость. Въ случаѣ іода и  $CO_2$  коэффиціентъ распредѣленія приблизительно 1, да еще и упругость пара іода при  $31^\circ$  очень значительна. Вотъ почему для окончательнаго рѣшенія этого вопроса нужно было найти пару тѣлъ, такую, чтобы растворимое тѣло не обладало замѣтною упругостью пара вблизи крит. темп., и чтобы коэффиціентъ распредѣленія не былъ близокъ къ единицѣ. Г. Вертранъ и Ж. Лекармъ <sup>2)</sup>, перепробовавъ массу тѣлъ, нашли пару, позволившую ясно прослѣдить критическія явленія. Во-первыхъ, взявъ растворъ  $K_2Cr_2O_7$  въ водѣ, они замѣтили, что выше критической температуры вся трубка была наполнена красной массой. Опыты были настолько опасны, что прослѣдить явленіе ближе было очень трудно. Взявъ растворъ ализарина въ абсолютномъ спиртѣ, они могли ясно наблюдать явленіе. Если нагревать трубку съ малымъ количествомъ раствора, то весь алкоголь испаряется и почти весь ализаринъ на двѣ, а паръ слегка окрашенъ въ желтый цвѣтъ; слѣдовательно ализаринъ при  $240^\circ$ — $250^\circ$  не слишкомъ летучъ и мало растворимъ въ парахъ спирта. Если нагревать трубку, гдѣ больше, чѣмъ треть раствора, то менискъ исчезаетъ, когда пары слегка желты, жидкость

<sup>1)</sup> G. Teichner. Ann. d. Phys. 13, p. 604—607. 1904.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Ph. (8) 7, p. 289.



очень красна. Окраска быстро выравнивается по мѣрѣ нагрѣванія; а при охлажденіи появляется туманъ и затѣмъ дождь, моментально увлекающій всю окраску внизъ. По мѣрѣ увеличенія жидкости окраска ея ослабѣваетъ. Вертранъ и Лекармъ склонны толковать свои опыты въ смыслѣ жидкостно-молекулярной теоріи. Но въ сущности проще считать, что послѣ исчезновенія мениска мы имѣемъ растворъ ализарина въ парахъ спирта, а по охлажденіи первые слѣды спирта вытягиваютъ весь ализаринъ въ себя, потому и окраска такъ темна; слѣдующія капли, уменьшая концентрацію, ослабляютъ окраску жидкости. Если же считать, согласно Б. и Л., что ализаринъ растворенъ не въ парахъ, но оставшихся флюидахъ, то непонятно, почему первые капли вытягиваютъ въ себя всю окраску. Вопросъ о медленномъ уравненіи плотностей послѣ исчезновенія мениска былъ разъясненъ Баккеромъ <sup>1)</sup>. Исходя изъ того положенія, что радіусъ сферы дѣйствія очень великъ по сравненію съ радіусомъ самой молекулы <sup>2)</sup> онъ пришелъ къ заключенію, что потенціалъ силы между элементами объема выражается:

$$-f \frac{e}{r} - \frac{r}{\lambda},$$

гдѣ  $f$  и  $\lambda$ , если элементы жидкости отличаются лишь плотностями, можно считать константами. Тогда съ чисто теоретической точки зрѣнія <sup>3)</sup> нельзя говорить о капиллярномъ слоѣ опредѣленной толщины. *Толщина капиллярнаго слоя теоретически безконечна.* Исходя изъ своего выраженія для высоты капиллярнаго слоя:

$$h = \frac{6}{5\pi f} \frac{r^2}{H},$$

гдѣ  $r$  внутренняя скрытая теплота испаренія и  $H$  капиллярная константа <sup>4)</sup>, на основаніи того, что по теоріи Эндрью <sup>5)</sup> при критической температурѣ:

$$\frac{dr}{dt} = -\infty,$$

и замѣчанія Ванъ Деръ Вальса <sup>6)</sup>, что при критической температурѣ:

$$\frac{dH}{dt} = 0,$$

Баккеръ находитъ <sup>7)</sup>, что при критической температурѣ:

$$\text{пред. } h = \infty;$$

<sup>1)</sup> Zeit. Ph. Ch. 49, p. 609—617. Ann. d. Phys. 15, p. 545. 1904.

<sup>2)</sup> Zeit. Ph. Ch. 48, p. 17, 33, p. 484. Müller. ibid. 58, p. 736 и 67, p. 899.

<sup>3)</sup> Zeit. Ph. Ch. 48, p. 30.

<sup>4)</sup> Zeit. Ph. Ch. 48, p. 35 урав. (39).

<sup>5)</sup> Zeit. Ph. Ch. 5, p. 559.

<sup>6)</sup> Zeit. Ph. Ch. 13, p. 657. 1894.

<sup>7)</sup> Zeit. Ph. Ch. 49, p. 610—612.

а изъ вида кривыхъ для  $\gamma$  и  $H$ , онъ выводилъ, что немного *ниже* критической температуры капиллярный слой становится очень великъ, а при критической—безконечно большимъ.

Слѣдовательно уже ниже критической температуры на *ограниченной* высотѣ оказывается *безконечное* количество фазъ, между двумя практическими гомогенными массами. Такимъ образомъ менискъ исчезаетъ непотому, чтобы содержимое трубочки стало однороднымъ, но потому что увеличивается высота капиллярнаго слоя. Ясно, что плотности массъ, считавшихся гомогенными, будутъ различны въ зависимости отъ мѣста исчезанія мениска. Ясно, что плотность будетъ зависеть отъ степени наполненія трубочки (опыты Де Геена). Такимъ образомъ отлично объясняются не только явленія Де Геена, Рамзая, Кальетэ, Гюи, Голицына и т. д., но даже весь ходъ опыта Тейхнера съ плавающими бусами становится вполне понятенъ и не противорѣчитъ теоріямъ Эндрю-Вандеръ Вальса. Кромѣ того, если много различныхъ фазъ при одномъ и томъ же давленіи находятся въ равновѣсіи, то давленіе въ трубочкѣ не зависитъ отъ наполненія. Въ опытахъ С. Юнга надъ изопентавомъ при  $140^\circ$  давленіе оставалось совершенно постояннымъ несмотря на то, что отношеніе между объемами жидкости и пара измѣнялось отъ 0,02 до 310. И такъ теорія Де Геена-Траубе совершенно ненужна и для объясненія критическихъ явленій.

Температура исчезновенія мениска, (температура Каньяръ Латура) не есть критическая, но лежитъ нѣсколько ниже ея; она характеризуется тѣмъ, что капиллярный слой становится достаточно толстъ, чтобы было возможно непрерывное измѣненіе плотности и коэффициента преломленія. Дѣйствительная критическая температура лежитъ нѣсколько выше.

Такъ и описываетъ Рамзай критическія явленія. Онъ говоритъ (при опытахъ съ этиловымъ эфиромъ), «если повысить температуру (дѣло происходило ниже критической) на сотую градуса, то *поверхностный слой становится толще*». «Критическая температура не достигнута, пока можно различать частички жидкости». Рамзай различалъ ихъ при помощи поляриметра, такъ какъ частицы жидкости видны на затемненномъ полѣ николей. Остается вопросъ, какъ же опредѣлить истинную критическую температуру. Или прямымъ опытомъ, наблюдая по Рамзаю исчезновеніе остатковъ жидкихъ капель или—лучше—по первому появленію тумана, наблюдая его полярископомъ. Или же, наконецъ, косвенными путями. Изъ нихъ лучшій указанъ В. Рамзаемъ. «Истинная критическая температура получается опредѣленіемъ плотностей для двухъ температуръ, если принимать кривую плотностей за параболу, что приблизительно вѣрно». Изъ опытовъ Юнга и своихъ, Рамзай на основаніи плотностей при  $190^\circ$  и  $193^\circ$  получилъ крит. темп. для эфира  $194^\circ,7$ . Менѣе точно опредѣленіе изъ капиллярной постоянной, потому что линейная функція  $\frac{dH}{dt}$  вблизи крит. темп. измѣняется такъ, что  $\frac{dH}{dt} = 0$ , и слѣдовательно вычисленная величина оказывается больше истинной. Такъ оно и есть, по вычисленіямъ Рамзая и Траубе <sup>1)</sup>. Можно бы опредѣлять крит. темп. изъ кривой

<sup>1)</sup> Такъ объясняется одно изъ доказательствъ въ пользу жадкостно молекулярной теоріи.

внутренней скрытой теплоты испаренія, но эту величину измѣрять очень сложно.

И такъ: 1) температура исчезновенія мениска не есть критическая; 2) явленія, противорѣчившія, казалось, теоріи Эндрю-Ванъ деръ Вальса, объясняются безконечнымъ увеличеніемъ поверхностнаго слоя при критической температурѣ; 3) теорія Де Геена-Траубе не нужна и, вѣроятно, не вѣрна; 4) ассоціація молекулъ, открытая Рамзаемъ, явленіе другого порядка, чѣмъ явленіе Де Геена-Траубе; 5) критическая температура лежитъ выше температуры исчезновенія мениска и, можетъ быть, вычислена изъ кривыхъ.

*Б. Курбатовъ. См. 26 р. 194 (1905)*

## Двѣ искры и ихъ теорія.

Два рода искръ. — Ионная теорія. — Теорія максимальнаго напряженія въ діэлектрикѣ.

I. Въ настоящее время можно считать доказаннымъ, что существуетъ два вида искровыхъ разрядовъ, т. е. тѣхъ взрывныхъ разрядовъ, при которыхъ показаніе вольтметра, соединеннаго съ заряжаемымъ тѣломъ, вдругъ падаетъ до нуля или вообще до нѣкоторой малой величины.

Если мы будемъ укорачивать искровой промежутокъ, то вольтметръ, присоединенный къ нему, будетъ показывать все меньшій «искровой потенциалъ», т. е. тотъ максимальный потенциалъ, который нарастаетъ въ искромѣ до момента проскакиванія искры. Но сначала это уменьшеніе потенциала происходитъ сравнительно медленно, начиная же съ искры длиною въ нѣсколько микроновъ ( $\mu$ ), искровой потенциалъ уменьшается гораздо быстрее, приближаясь къ 0. При этомъ переломъ въ скорости паденія искрового потенциала съ уменьшеніемъ длины искры и происходитъ переходъ одной формы искрового разряда въ другую. То обстоятельство, что простое измѣненіе длины искры, не требуя измѣненія какихъ либо другихъ условій опыта, производитъ преобразование разряда, маскировало для многихъ наблюдателей самое существованіе двухъ формъ искры; переломъ кривой искровыхъ потенциаловъ «объяснялся» математически, сперва гиперболическою или параболическою зависимостью ихъ отъ длины искры, а затѣмъ, такъ какъ ни та, ни другая зависимость не выражала въ точности хода опытной кривой потенциаловъ, подыскивали болѣе сложную функцію, которою можно было бы соединить обѣ части кривой.

Недавніе опыты М. Гоббса <sup>1)</sup> доказываютъ слѣдующія особенности двухъ формъ искры, раздѣляемыхъ переломомъ на кривой потенциаловъ: длиннымъ искрамъ соответствуютъ весьма различные искровые потенциалы въ различныхъ газахъ и при различныхъ упругостяхъ одного и того же газа; такъ напр. искра въ 18  $\mu$  при атмосферномъ давленіи проскакиваетъ при 285V въ водородѣ, при 410V въ воздухѣ и при 485V въ угольной кислотѣ; для полученія искры въ 21  $\mu$  въ воздухѣ при 760 мм. давленія необходимы 437V, при 250 мм.—360V.

<sup>1)</sup> М. Gobbs. Phil. Mag. 10, p. 617. 1905.



Наоборотъ, искровой потенциалъ короткихъ искръ не зависитъ ни отъ химическаго состава газа, ни отъ его упругости; такъ напр. искра въ 1,5 $\mu$  требуетъ около 180V; съ другой стороны, искровой потенциалъ этой формы искръ въ значительной степени *зависитъ* отъ матерьяла электродовъ; та величина его, которую мы только что привели, относится къ мѣднымъ электродамъ; для алюминіевыхъ (таже искра въ 1,5 $\mu$ ) Гоббсъ получилъ ок. 150V, для платиновыхъ—280V.

Итакъ, въ противоположность второй формы искрового разряда, искра перваго вида зависитъ по своему потенциалу отъ состава и упругости газа и не зависитъ отъ матерьяла электродовъ; но она имѣетъ еще существенное отличіе: въ то время какъ искровой потенциалъ съ уменьшеніемъ малой (второго вида) искры до нуля самъ падаетъ до нуля, съ уменьшеніемъ искры перваго рода искровой потенциалъ уменьшается лишь до нѣкотораго минимума; съ дальнѣйшимъ уменьшеніемъ этой искры необходимый для нея потенциалъ повышается. Это удивительное явленіе было наблюдено Писомъ <sup>1)</sup> и Карромъ <sup>2)</sup>. Во всей чистотѣ оно можетъ быть наблюдаемо лишь въ случаѣ искры между плоскими электродами; дѣйствительно, если хоть одинъ электродъ будетъ имѣть выпуклую поверхность, то сближая электроды на разстояніе (кратчайшее) меньшее того, которое соотвѣтствуетъ минимуму потенциала, мы будемъ получать искры не по кратчайшему разстоянію между ними, но между точками, разстояніе между которыми соотвѣтствуетъ минимуму потенциала. Такимъ образомъ пѣлому ряду кратчайшихъ разстояній будетъ соотвѣтствовать одинъ и тотъ же искровой потенциалъ равный «минимальному», пока мы не дойдемъ до той длины искрового промежутка, съ которой начинается вторая форма искрового разряда; этому явленію соотвѣтствуетъ прямолинейный отрѣзокъ параллельный оси искровыхъ длинъ на кривой искровыхъ потенциаловъ. Такіе отрѣзки и были получены Гоббсомъ, наблюдавшимъ искру между плоскимъ и полусферическимъ электродами.

Чертежъ 1 построенъ по даннымъ Гоббса; на оси абсциссъ отложены длины искръ въ воздухѣ, причеъ за ед. длины принята свѣтовая волна, равная 0,6  $\mu$ ; на оси ординатъ отложены вольты. Искровые потенциалы отъ 0 до *b* относятся одинаково ко всѣмъ изъ указанныхъ упругостей, тогда какъ отъ *b* до *c* только для упругости въ 76 см.; отъ *b* до *c*<sub>1</sub> — для 40 см. и т. д.; линія 0*a* относится къ платиновымъ электродамъ, двѣ другія—къ мѣднымъ и алюминіевымъ.

Поучительно, что Ирхартъ наблюдалъ тоже самое (ср. черт. 2 <sup>3)</sup>), какъ это можно прослѣдить по точкамъ, нанесеннымъ на его чертежъ; кривая же, въ которой онъ сглаживаетъ свои наблюденія, уже не содержитъ въ себѣ прямолинейнаго отрѣзка параллельнаго оси искровыхъ длинъ. Къ какимъ существеннымъ промахамъ можетъ привести сглаживаніе опытныхъ данныхъ даже въ работѣ столь тщательнаго экспериментатора!

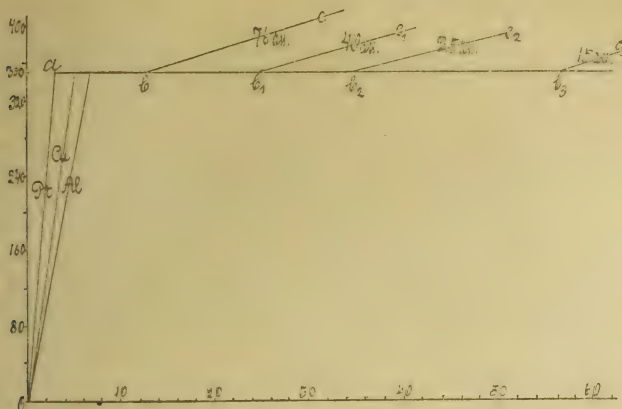
Минимумъ искрового потенциала, весьма замѣчательная величина; для каждаго газа это напряженіе вполнѣ опредѣленно; иными словами, въ каж-

<sup>1)</sup> Pease. Proc. Roy. Soc. 52, p. 99. 1892.

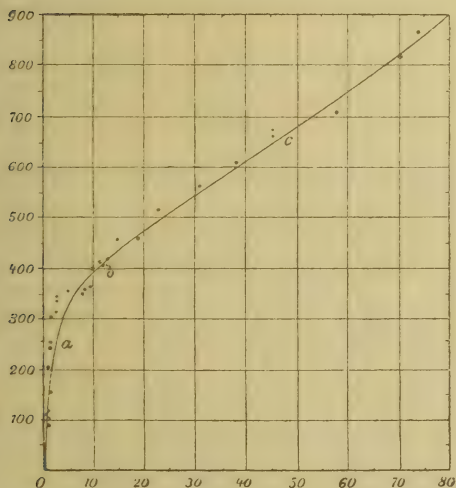
<sup>2)</sup> Carr. Proc. Roy. Soc. 71, p. 374. 1903.

<sup>3)</sup> Этотъ черт. заимствованъ изъ статьи Ф. Н. Шведова въ Ann. d. Phys. 19, p. 19. 1906.

домъ данномъ газѣ при всякой его упругости искра (перваго вида), требующая наименьшаго потенциала, проскакиваетъ всегда при одномъ и томъ же напряженіи (см. черт. 1); но ея длина, конечно, зависитъ отъ упругости; эти двѣ послѣднія величины, какъ показали Каррь и Гоббсъ, обратно пропор-



Черт. 1.



Черт. 2.

циональны; т. е. искры подъ минимальнымъ напряженіемъ особенно точно подчиняются закону Пашена, устанавливающему, что для одного и того же произведенія длины искры на упругость требуется одинъ и тотъ же искровой потенциалъ. Вообще же для короткихъ искръ (меньше 1 мм.) наблюдаются значительныя отступленія отъ закона Пашена.

Величины минимальныхъ потенциаловъ въ вольтахъ для различныхъ газовъ:

гелій . . . . .	261	угольная кисл. . . . .	419
водородъ . . . . .	293	кислородъ . . . . .	455
азотъ . . . . .	298	ацетиленъ . . . . .	468
воздухъ . . . . .	350		

Относительно нѣкоторыхъ изъ этихъ величинъ (напр. для азота) различные авторы получаютъ еще значительно разнящіяся значенія (напр. Стреттъ и Герстъ <sup>1)</sup>).

Описываемое свойство газовъ часто рассматриваютъ такимъ образомъ: взявъ искру опредѣленной длины, будемъ, начавъ напр. съ атмосфернаго давленія, уменьшать упругость газа; искровой потенциалъ будетъ при этомъ уменьшаться, а также и произведеніе длины искры на упругость газа. Но съ того момента, когда это произведеніе получитъ величину, характерную для минимума потенциала (по предыдущему, постоянную для каждаго газа), дальнѣйшее уменьшеніе упругости поведетъ къ возрастанію искрового потенциала. Упругость, при которой искра данной длины требуетъ наименьшаго напряженія, называется критическою.

Характерныя для газовъ числа, представляющія произведеніе длины искры на критическую упругость, по Д. Д. Томсону <sup>2)</sup>, прямо пропорціональны среднему свободному пути частицъ; результаты Гоббса подтверждаютъ это положеніе: при атмосферномъ давленіи длины искръ, соответствующія минимуму потенциала, и среднія длины путей частицъ суть

H <sub>2</sub> . . . . .	28,	14,4
воздухъ . . . . .	12,5	5,7
CO <sub>2</sub> . . . . .	12,5	5,1

Во второмъ столбцѣ этой таблицы единицею длины взята длина свѣтовой волны, въ третьемъ—0,1  $\mu$ .

Всѣ эти явленія происходятъ и при искрѣ между остриемъ и шаровою поверхностью, но при значительно большихъ искровыхъ промежуткахъ кромѣ того, въ этомъ случаѣ оказываетъ большое вліяніе магнитное поле; къ такому вліянію приводитъ меня разсмотрѣніе результатовъ моихъ наблюденій, произведенныхъ въ 1901 г. <sup>3)</sup>.

Современное представленіе о ходѣ кривой потенциаловъ можетъ объяснить многое въ дѣйствиіи индукціонной катушки <sup>4)</sup>.

Гоббсъ отмѣчаетъ еще слѣдующее различіе между искрами перваго и второго рода; искры послѣдняго типа сопровождаются когеризаціею электроновъ, какъ это можетъ быть показано на амперметрѣ, если искра питается отъ батареи; онѣ не обнаруживаютъ явленія запаздыванія, т. е. проскакиваютъ въ тоже мгновеніе, когда разность потенциаловъ ихъ элек-

<sup>1)</sup> Hurst. Phil. Mag. 11, p. 535. 1906.

<sup>2)</sup> J. J. Thomson. Conduction of electricity through Gases, p. 366. 1903.

<sup>3)</sup> В. К. Лебединскій. Ж. Р. Ф.—Х. О., p. 48. 1901.

<sup>4)</sup> В. К. Лебединскій. Электромагнитныя волны, p. 89—92. 1906.



тродовъ достигаетъ должной величины. Искры же первого типа не производятъ когеризаціи, но часто появляются съ запаздываніемъ;

II. Таковы наблюденные факты. Перейдемъ къ ихъ теоріи; въ каждомъ сторонникѣ ученія объ іонахъ на основаніи всего предыдущаго появляется мысль, что искры второго рода производятся іонами металлическихъ электродовъ, тогда какъ искры первого рода обязаны своимъ происхожденіемъ іонамъ газоваго промежутка.

Д. Д. Томсонъ (*l. c.*, p. 376) предлагаетъ теорію этой послѣдней формы искрового разряда. Авторъ полагаетъ, что искра проскакиваетъ тогда, когда разность потенциаловъ настолько велика, что она придаетъ положительнымъ газіонамъ, движущимся вдоль электрическаго поля, кинетическую энергію достаточную для того, чтобы они могли, ударяясь у катода въ нейтральныя частицы, отбивать отъ нихъ электроны; при этомъ условіи въ искровомъ промежуткѣ установится токъ, къ которому Томсонъ и примѣняетъ свою теорію іоннаго тока; величина его, конечно, исчезаетъ изъ формулъ благодаря нѣкоторымъ добавочнымъ предположеніямъ. Томсонъ признаетъ, что вдоль искры паденіе потенциала неравномѣрно, и наиболѣе быстро у катода<sup>1)</sup>, и доказываетъ, что вслѣдствіе этого, въ случаѣ искръ болѣе короткихъ, чѣмъ пространство, занимаемое катоднымъ паденіемъ, съ укорочиваніемъ искры искровой потенциалъ долженъ увеличиваться. Такимъ образомъ теорія Томсона даетъ объясненіе минимуму потенциала; но она носитъ характеръ исключительно качественной теоріи.

Въ теоріи этой является неожиданнымъ удоболеніе искры установившемуся току. Тоунсендъ далъ теорію искры нѣсколько отличную отъ Томсоновской, хотя и основанную тоже на явленіи расщепленія нейтральныхъ частицъ положительными и отрицательными іонами; опыты Гёрста (*l. c.*) даютъ детальную и удовлетворительную провѣрку теоріи Тоунсенда, причемъ оказывается, что расщепленіе производится отрицательными газіонами, въ сотни и тысячи разъ большее, чѣмъ положительными.

Ф. Н. Шведовъ<sup>1)</sup> ввелъ въ іонную теорію искры идею о сопротивленіи среды, испытываемомъ іонами, которые движутся подъ вліяніемъ электрическихъ силъ и производятъ расщепленіе нейтральныхъ частицъ; это позволяетъ ему объяснить особенности кривой искровыхъ потенциаловъ. Теорія Шведова ясна, и величины, входящія въ ея окончательныя формулы, могутъ быть (какъ у Тоунсенда) опредѣлены изъ опытныхъ данныхъ; ея несовершенство, по крайней мѣрѣ въ той стадіи ея развитія, которую придавалъ ей покойный авторъ, заключается въ отсутствіи категорическаго различія между искрами первого и второго рода.

III. Наряду съ іонною теоріею искры существуетъ и развивается другая, старая, менѣе гибкая, но за то и ближе соотвѣтствующая непосредственному впечатлѣнію отъ искры, какъ взрывнаго разряда; по этой теоріи искра есть разрывъ діэлектрика, въ которомъ электрическое натяженіе достигло нѣ котораго максимума; этотъ максимумъ не долженъ существовать непремѣнно по всей длинѣ искры; онъ можетъ быть достигнутъ только у

<sup>1)</sup> Катодное паденіе потенциала наблюдается при разрядѣ въ гейслеровой трубкѣ, причемъ, по измѣреніямъ Стрѣтта, оно равно минимуму искрового потенциала.

<sup>2)</sup> Th. Schwedoff. *Ann. d. Phys.* 19, p. 918. 1906.

электродовъ (гдѣ силовыя линіи болѣе сгущены), и тогда искра, начавшись у своихъ концовъ, будетъ распространяться вдоль электрическихъ силъ, совершенно такъ, говоритъ Максвелъ <sup>1)</sup>, какъ разорвется весь кусокъ бумаги, если въ немъ съ краю сдѣлать надрѣзъ и приложить къ мѣсту надрѣза соотвѣтственное усилие. Для опытнаго подтвержденія этой теоріи необходимо доказать, что для всѣхъ искръ въ данномъ газѣ, при данной его упругости требуется одно и тоже максимальное напряженіе въ какой либо точкѣ у электродовъ; а для этого требуется рѣшеніе весьма трудной математической задачи: узнать величину наибольшаго напряженія въ электрическомъ полѣ искры при данныхъ разности потенциаловъ и разстояніи между электродами и данной ихъ формѣ. Кирхгофъ рѣшилъ эту задачу, пользуясь теоріей эллиптическихъ функцій. Рессель <sup>2)</sup> упростилъ ея рѣшеніе и примѣнилъ его къ большому числу экспериментально изслѣдованныхъ искровыхъ потенциаловъ при различныхъ формахъ электродовъ, съ постояннымъ и переменнымъ (синусоидальнымъ) напряженіемъ. Онъ нашелъ, что искра въ воздухѣ при атмосферномъ давленіи проскакиваетъ въ томъ случаѣ, если въ полѣ существуетъ точка съ потенциальнымъ градіентомъ между 38 и 39 тысячами вольтъ на см. Наибольшія отступленія отъ этого средняго результата дали опыты Альгермиссена (37,0) и Кэри Фостера (42,9).

Результатъ, полученный Ресселемъ, приводитъ его къ выводу, что для искры между (безграничными) плоскими электродами требуется 190 милліоновъ вольтъ, а для такой же искры между шарами радіуса не меньшаго 10 мт.—60 милл. вольтъ.

Рессель примѣнилъ свое изслѣдованіе къ искрамъ длиною отъ 1 мм. до 15 см., причемъ согласные результаты были получены имъ только тогда, когда для искръ въ 1—5 мм. онъ бралъ не тотъ искровой потенциалъ, который былъ огчитанъ наблюдателями, но уменьшенный на 0,8 киловольта.

Отмѣтимъ еще одно замѣчаніе Ресселя, не лишенное практическаго интереса; если обратиться къ случаю искры между двумя концентрическими шарами съ радіусами  $a$  и  $b$ , то максимальный градіентъ потенциала окажется равнымъ (что легко вывести)

$$X_m = \frac{Vb}{a(b-a)},$$

гдѣ  $V$  разность потенциаловъ обоихъ шаровъ. Формула показываетъ, что при  $V$  и  $b$  постоянныхъ, увеличеніе  $a$  отъ нуля до  $\frac{b}{2}$  уменьшаетъ  $X_m$ , дальнѣйшее же увеличеніе  $a$  сопровождается увеличеніемъ  $X_m$ . Поэтому, если  $a < \frac{b}{2}$ , и  $X_m = 38000 \frac{\text{вольтъ}}{\text{см.}}$ , то произойдетъ разрывъ нѣкотораго слоя діэлектрика, окружающаго внутренній шаръ (діэлектрикъ станетъ проводникомъ), послѣ чего  $X_m$  станетъ меньше предѣльнаго, и искры не произойдетъ; установится статическое состояніе, обнаруживающееся въ свѣченіи («корона» по терминологіи автора) вокругъ внутренняго шара; наоборотъ, при  $a > \frac{b}{2}$  и  $X_m = 38$  проскочетъ искра, т. к.  $X_m$  будетъ возрастать съ разрушеніемъ

<sup>1)</sup> Maxwell. Treatise on Electr. and. Magnet. 1, p. 60. 1873.

<sup>2)</sup> Russell. Phil. Mag. 11, p. 237. 1906.

діелектрика. Наблюдая слѣдовательно искровой потенціалъ, при  $a < \frac{b}{2}$ , мы всегда будемъ наблюдать потенціалъ, относящійся къ случаю  $a = \frac{b}{2}$ . Тоже самое замѣчаніе, только въ болѣе сложной формѣ, относится и къ другимъ формамъ электродовъ напр. для концентрическихъ цилиндровъ (кабелей); для случая двухъ равныхъ шаровъ при разстояніи между ними меньшемъ ихъ удвоеннаго діаметра  $X_m$  увеличивается съ радіусомъ, при большемъ же разстояніи образуетъ корона.

В. Лебединскій.

## Резонансъ.

1. Явленіе резонанса въ простѣйшемъ своемъ видѣ вполне естественно вытекаетъ изъ понятія о колебаніяхъ, производимыхъ силою пропорціональною первой степени элонгаціи точки, т. е. ея удаленія отъ положенія равновѣсія. Такова напр. сила упругости пропорціональная, въ первомъ приближеніи, величинѣ деформаціи. Такая сила производитъ изохронныя колебанія: ихъ періодъ не измѣняется съ измѣненіемъ амплитуды, и тѣло, въ которомъ возбуждается эта сила, является *настроеннымъ*; если на него дѣйствуютъ вѣншіе импульсы, періодически мѣняющіеся, съ періодомъ равнымъ періоду настроеннаго тѣла, то собственныя колебанія тѣла, начавшіяся съ перваго же импульса, будутъ затѣмъ все увеличиваться по своей амплитудѣ, такъ какъ періодъ тѣла установится съ перваго же размаха, какъ бы малъ онъ ни былъ, а слѣдовательно всѣ дальнѣйшіе импульсы будутъ заставлять тѣло въ тождественной фазѣ и производить въ немъ постоянно одно и тоже дѣйствіе.

Это дѣйствіе можно назвать накопленіемъ энергіи; энергія импульсовъ полностью или отчасти переходитъ въ энергію колебаній резонатора, которая все возрастаетъ съ увеличеніемъ его амплитуды. Если вѣншіе импульсы суть волны, исходящія изъ какого либо вибратора, то резонаторъ представляетъ собою способъ остановить распространеніе этихъ волнъ, задержать въ данной точкѣ энергію, которую онъ уносятъ. Вѣсто разсѣянія энергіи, которое одинаково выступаетъ какъ въ безпредѣльномъ распространеніи лучей, такъ и въ превращеніи ихъ въ тепло въ нерезонирующемъ экранѣ,—въ резонаторѣ происходитъ новое накопленіе энергіи высшей (не тепловой) формы.

2. Накопленіе энергіи въ резонаторѣ не можетъ перейти за извѣстный предѣлъ; это происходитъ вслѣдствіе затуханія въ резонаторѣ, т. е. потому что во всякомъ колеблющемся тѣлѣ существуютъ причины, обращающія энергію его колебаній въ тепло, какъ напр. внутреннее треніе, а также потому что тѣло, служащее резонаторомъ, является въ тоже время и излучателемъ. Скорость разсѣянія энергіи въ обѣихъ своихъ формахъ увеличивается съ возрастаніемъ амплитуды, и потому, при постоянной величинѣ энергіи, поглощаемой резонаторомъ въ каждую секунду, при нѣкоторой амплитудѣ резонаторъ будетъ разсѣивать энергію съ такою же скоростью, какъ и получать; съ этого момента въ немъ прекратится на-



копленіе энергіи, амплитуда получить свое максимальное значеніе, и начнется стаціонарное состояніе резонанса. Оно будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока не начнетъ убывать энергія падающихъ волнъ.

3. Помѣщая резонаторъ на различныхъ разстояніяхъ отъ постояннаго источника волнъ, мы будемъ получать въ немъ различныя максимальныя амплитуды; на большіхъ разстояніяхъ, гдѣ напряженіе лучистой энергіи меньшее, резонаторъ поглощаетъ меньшую энергію въ ед. времени, и стаціонарное состояніе резонанса установится при меньшей амплитудѣ.

При одинаковой способности поглощать энергію волнъ тотъ изъ резонаторовъ, помѣщенныхъ въ одномъ и томъ же потокѣ лучистой энергіи, будетъ имѣть въ своемъ стаціонарномъ состояніи большую амплитуду, у котораго меньшая способность къ затуханію, который слѣдовательно лишь при большей амплитудѣ разсѣиваетъ энергію съ тою же скоростью, съ которою они всѣ получаютъ ее <sup>1)</sup>).

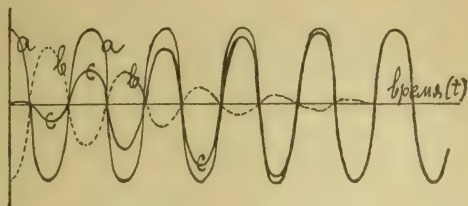
4. При этомъ должно замѣтить, что способность затуханія находится въ нѣкоторой связи со способностью поглощенія: то затуханіе, которое производится внутреннимъ треніемъ въ резонаторѣ, можетъ быть разсматриваемо, какъ совершенно независимое отъ поглощательной способности; но другая часть затуханія, лежащая на излученіе, непремѣнно связана со способностью поглощенія; мембраны, пластинки, являющіяся сильно излучающими звуковыми вибраторами, служатъ въ тоже время и лучшими поглотителями звуковыхъ волнъ. Два резонатора съ различными затуханіями отъ излученія могутъ получать почти одинаковыя максимальныя амплитуды тогда, какъ резонаторъ съ большимъ излученіемъ въ тоже время является и лучшимъ поглотителемъ.

5. Изъ двухъ резонаторовъ, равно поглощающихъ, тотъ скорѣе приблизится къ своей максимальной амплитудѣ, затуханіе котораго больше; это яснѣе всего видно изъ разсмотрѣнія предѣльнаго случая: пусть резонаторъ совершенно лишень затуханія отъ тренія; будемъ уменьшать и его излучательную способность; амплитуда (и энергія) его стаціонарнаго состоянія будетъ все расти, тогда какъ энергія, поглощаемая имъ въ сек., будетъ все уменьшаться; отсюда слѣдуетъ, что время накопленія энергіи увеличивается съ уменьшеніемъ затуханія.

6. Это положеніе можетъ быть доказано изъ разсмотрѣнія «начальныхъ условій» — самаго труднаго мѣста въ теоріи того простѣйшаго случая резонанса, который мы теперь разсматриваемъ. Волна несетъ съ собою кинетическую и потенціальную энергіи, каждая изъ которыхъ чрезъ каждые полперіода мѣняетъ свой знакъ. Пусть въ первый моментъ явленія резонанса резонаторъ погруженъ въ фазу максимальной кинетической энергіи; но онъ начинаетъ свои колебанія съ состоянія покоя; для объясненія момента покоя можно представить себѣ, что съ перваго же момента въ немъ возбуждаются его собственныя колебанія съ тою амплитудой, какая соотвѣтствуетъ стаціонарному состоянію резонанса подъ дѣйствіемъ данныхъ волнъ, отличающіяся по фазѣ на полперіода отъ коле-

<sup>1)</sup> Это ясно и изъ предыдущаго §, въ которомъ доказывается, что единственною причиною, ограничивающею накопленіе энергіи въ резонаторѣ, является его затуханіе.

баний, вынуждаемых въ немъ дѣйствіемъ волнъ. Слѣдовательно, при нашемъ предположеніи, резонаторъ въ первый моментъ обладаетъ максимальной кинетическою энергіею знака обратнаго энергіи волны; состояніе покоя является результатомъ, *разностью* собственныхъ колебаній резонатора и колебаній вынужденныхъ. Затѣмъ собственные колебанія затухаютъ, разность увеличивается и, когда они прекратятся совѣмъ, наступитъ стационарное состояніе вынужденныхъ колебаній. Черт. 1 иллюстрируетъ идею начальныхъ условий, причѣмъ кривыя *a*, *b* и *c* изображаютъ соотв. вынужденныя, собственные и результирующія колебанія въ резонаторѣ.

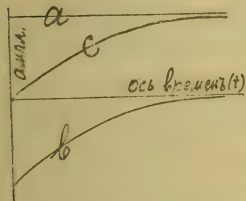


Черт. 1.

Отсюда слѣдуетъ, что чѣмъ меньше затуханіе у резонатора, тѣмъ медленнѣе наступаетъ стационарное состояніе (§ 5).

Теорія начальныхъ условий, носящая чисто математическій характеръ, не даетъ физическаго объясненія тому, какъ съ перваго же момента резонанса въ резонаторѣ появляются его собственные колебанія съ амплитудою равною амплитудѣ стационарнаго состоянія подѣ дѣйствіемъ волнъ. Эти собственные колебанія суть математическая фикція, какъ фиктивна и амплитуда вынужденныхъ колебаній, устанавливающаяся съ перваго момента на своей максимальной величинѣ. Ихъ разность есть единственно реальная величина.

На черт. 2 прямая *a* изображаетъ постоянную амплитуду вынужденныхъ колебаній, кривая *b* — затухающихъ<sup>1)</sup> собственныхъ колебаній резонатора (обратнаго знака) и *c* — разность этихъ амплитудъ, изображающую дѣйствительное нарастаніе амплитуды резонатора.



Черт. 2.

7. Переходимъ къ случаю затухающаго вибратора. Здѣсь также сначала происходитъ нарастаніе амплитуды и накопленіе энергіи въ резонаторѣ. Но такъ какъ въ тоже время уменьшается энергія, поглощаемая резонаторомъ за каждый періодъ, то максимальная амплитуда резонанса будетъ меньше и наступитъ раньше, чѣмъ въ случаѣ незатухающихъ волнъ; она будетъ существовать одинъ моментъ, такъ какъ уже за слѣдующій періодъ окажется, что энергія, поглощаемая резонаторомъ, меньше той, которую онъ разсѣиваетъ при своей максимальной амплитудѣ.

Все это очень ясно можетъ быть изображено графикомъ подобнымъ черт. 2, если линія *a* придать болѣе или менѣе быстрое логарифмическое спаданіе (сообразное скорости затуханія вибратора) къ оси времени. Подобные графики, очевидно, показываютъ, что резонансъ будетъ протекать

<sup>1)</sup> Это затуханіе всегда предполагается по логарифмическому закону. Ж. Ф. О. (38) (2), p. 26. 1906.

совершенно одинаково, если линіи  $a$  и  $b$  обмѣняются своими мѣстами, т. е. вибраторъ и резонаторъ—своими затуханіями. Физически это не составляетъ такъ: если при переносѣ затуханія съ волнъ на резонаторъ, мы измѣняемъ излученіе послѣдняго, а слѣдовательно и поглощательную его способность (§ 4), то начальныя амплитуды должны быть соотвѣтственно измѣнены.

Для случая равныхъ затуханій волнъ и резонатора, когда  $a$  и  $b$  обращаются въ тождественныя кривыя, графикъ, примѣненный непосредственно, даетъ нелѣпый результатъ:  $c$  обращается во ось временъ. Съ точки зрѣнія накопленія энергіи этотъ случай, очевидно, не представляетъ собою ничего исключительнаго; при математическомъ изслѣдованіи его примѣняется методъ раскрытія неопредѣленности.

8. Резонаторъ приходитъ въ колебаніе не только подѣ дѣйствіемъ волнъ одного съ нимъ періода, но и волнъ съ періодомъ болѣе короткимъ и болѣе длиннымъ; при этомъ онъ приходитъ въ колебанія съ періодомъ волнъ, не свойственнымъ ему, въ колебаніи вынужденныя (въ тѣсномъ смыслѣ этого термина). Въ противоположность резонансу изохронныхъ системъ, когда резонаторъ и вибраторъ настроены на одинъ и тотъ же періодъ, этотъ случай называется резонансомъ системъ неизохронныхъ.

Максимальная амплитуда при резонансѣ неизохронныхъ системъ меньше и наступаетъ скорѣе, чѣмъ въ случаѣ изохронизма; второе обстоятельство, какъ всегда, связано съ первымъ. Уменьшеніе амплитуды съ отступленіемъ отъ изохронизма происходитъ тѣмъ рѣзче, чѣмъ меньше затуханіе резонатора <sup>1)</sup>; поэтому мембрана почти одинаково (слабо) отвѣчаетъ на различныя періоды, заключающіеся въ широкихъ предѣлахъ, тогда какъ камертонъ рѣзко выдѣляетъ періодъ изохронизма величиною максимальной амплитуды.

Кривая, выражающая законъ измѣненія максимальной амплитуды резонанса съ измѣненіемъ періода у резонатора, называется кривой резонанса этого резонатора.

9. Затуханіе вибратора имѣетъ въ этомъ явленіи такое значеніе: такъ какъ максимальная амплитуда изохроннаго резонанса наступаетъ позднѣе, чѣмъ неизохроннаго, то требуется достаточное число волнъ, чтобы изохронный резонаторъ въ полной степени выдѣлился своею амплитудою между другими, различно настроенными. Такимъ образомъ большое затуханіе вибратора также вредитъ рѣзкости выдѣленія изохронизма, какъ и затуханіе самихъ резонаторовъ.

Въ нашемъ ухѣ, какъ извѣстно, признается существованіе резонаторовъ (по Гельмгольцу число ихъ = 2800) на звуковыя волны; необходимо извѣстное число волнъ, чтобы резонаторъ, настроенный на ихъ періодъ, выдѣлился своею амплитудою до яснаго сознанія воспринимаемаго тона. Опыты Кольрауша показали, что, получивъ только 2 волны, сознаніе наше колеблется въ оцѣнкѣ тона между періодами, находящимися въ отношеніи

<sup>1)</sup> Оно и понятно: тѣло съ очень большимъ затуханіемъ, неспособное къ колебаніямъ, не имѣетъ своего періода; оно будетъ одинаково колебаться подѣ дѣйствіемъ волнъ какого угодно періода, причѣмъ энергія, разсѣивающаяся въ его затуханіи, заимствуется изъ энергіи волнъ (ср. § 10).



0,9714; послѣ 5 волнъ это отношеніе оказывается 0,9853, послѣ 10— оно равно 0,9906 и лишь послѣ 16-ти оно достигаетъ предѣльной точности опознаванія высоты тона (указанное отношеніе равно 0,9922).

10. Періодъ гармоническихъ колебаній опредѣляется не только силами упругости и массою тѣла, но и причинами, производящими затуханія. При усиленіи причинъ затуханія (это очевидно, по крайней мѣрѣ, относительно затуханія отъ тренія) періодъ увеличивается. Но изохронныя колебанія резонатора происходятъ безъ затуханія; работа на преодоленіе тренія совершается внѣшнею причиною; въ этомъ случаѣ подъ его періодомъ нужно разумѣть не тотъ, который имѣлъ бы мѣсто, еслибы резонаторъ былъ самостоятельнымъ вибраторомъ, но тотъ, которымъ онъ обладалъ бы, еслибы у него не было затуханія. Періодъ изохронизма съ даннымъ вибраторомъ нѣсколько меньше періода унисона.

11. Ученіе о резонансѣ нашло себѣ широкое примѣненіе въ различныхъ областяхъ физики. Частицы свѣтящаго тѣла разсматриваются, какъ вибраторы, настроенные на извѣстный періодъ; избирательное поглощеніе свѣта объясняется, какъ поглощеніе молекулярными резонаторами тѣхъ свѣтовыхъ волнъ, съ которыми они близки по періоду. Здѣсь выступаетъ особенно ясно то положеніе, что резонаторы, близкіе къ изохронизму съ волнами, являются и лучшими поглотителями ихъ энергій; они какъ бы всасываютъ лучистую энергію, которая проходитъ непоглощенной мимо тѣлъ по періоду своему далекихъ отъ ея періода. Явленіе это (отличное отъ разсмотрѣннаго въ § 4) относится къ той теоріи вибратора, въ которой онъ уже не разсматривается въ видѣ точки, но—тѣла, раздѣленнаго узлами на нѣсколько вибрирующихъ частей (стоячія волны).

Что касается до затуханія свѣтовыхъ колебаній, то этотъ вопросъ весьма мало разъясненъ. Можно полагать, что молекулярныя колебанія поддерживаются междучастичнымъ (тепловымъ) движеніемъ, и что, слѣдовательно, затуханіе уменьшается съ повышеніемъ температуры; отсюда вытекало бы, что молекулярный резонансъ становится менѣе ясно выраженнымъ при болѣе низкихъ температурахъ, т. е. полосы избирательнаго поглощенія расширяются.

Въ одной изъ основныхъ теоремъ оптики доказывается, что различіе въ скоростяхъ распространенія различныхъ свѣтовыхъ волнъ, различіе показателей преломленія, словомъ, все явленіе дисперсіи, наблюдаемое во всѣхъ прозрачныхъ тѣлахъ, происходитъ отъ ихъ избирательнаго поглощенія, резонанса, проявляемаго ихъ частицами; а такъ какъ прежде, чѣмъ установится явленіе резонанса, долженъ еще протечь періодъ накопленія энергій, то рядъ первыхъ свѣтовыхъ волнъ, идущихъ отъ какого либо только что возникшаго источника, не подчиняется законамъ дисперсіи. По Стоксу, этому имѣется непосредственное доказательство: х-лучи представляютъ собою группы изъ ограниченаго числа волнъ (можетъ быть, состоящія всего изъ одной волны) и не испытываютъ преломленія ни въ какомъ тѣлѣ. Въ обыкновенныхъ свѣтовыхъ явленіяхъ періодъ неустановившагося резонанса и отсутствія дисперсіи не можетъ быть замѣченъ, такъ какъ всегда вслѣдствіе большой скорости свѣта за неуловимо короткий промежутокъ времени успѣваетъ пройти огромное число волнъ даже наибольшаго изъ извѣстныхъ періодовъ.

12. Электрический вибраторъ представляет собою подробную аналогію механическому. Если цѣпь, въ которой происходятъ электрическія колебанія, обладаетъ емкостью  $C$ , самоиндукціею  $L$  и сопротивленіемъ  $R$ , то ея періодъ:

$$T = \frac{2\pi \sqrt{LC}}{\sqrt{1 - \delta^2 LC}},$$

гдѣ  $\delta = \frac{R}{2L}$  (коэффициентъ затуханія) мѣряетъ затуханіе цѣпи, т. е. служитъ множителемъ при переменнѣй ( $t$ ), обозначающей время, въ формулѣ  $Ae^{-\delta t}$ , которая выражаетъ логарифмическій законъ паденія амплитуды  $A$ . Очевидна аналогія того, что затуханіе зависитъ отъ  $R$ ; оно обратно пропорціоально  $L$ , величинѣ аналогичной массѣ, подобно тому, какъ и въ механическихъ примѣрахъ затуханіе *ceteris paribus* уменьшается съ увеличеніемъ массы колеблющагося тѣла (стальные камертоны, струны низкихъ тоновъ, массивные маятники суть медленно затухающіе вибраторы<sup>1)</sup>).

Въ современной литературѣ вмѣсто  $T$  часто разсматривается число періодовъ въ  $2\pi$  секундъ:

$$n = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{1}{LC} - \delta^2} \dots \dots \dots (1)$$

Эту величину будемъ называть частотою.

Среди электрическихъ явленій существуетъ отличный примѣръ резонатора, совершающаго вынужденныя колебанія подѣйствіемъ незатухающихъ импульсовъ; это именно,—когда на цѣпь дѣйствуетъ альтернаторъ, производящій синусоидальную эл.-дв. силу съ амплитудой  $E$  и частотою  $n_1$ . Весьма извѣстная формула для максимальнаго тока въ этомъ случаѣ

$$J = \frac{E}{\sqrt{R^2 + \left(Ln_1 - \frac{1}{Cn_1}\right)^2}}$$

можетъ быть разсматриваема, какъ выраженіе амплитуды (тока) при стационарномъ состояніи резонанса. Ее можно переписать въ такомъ видѣ:

$$J = \frac{En_1}{L\sqrt{(n_1^2 - n^2 - \delta^2)^2 + (2n_1\delta)^2}}, \dots \dots \dots (2)$$

<sup>1)</sup> Въ меньшемъ затуханіи нашихъ ушныхъ приемниковъ на низкіе тона, чѣмъ на высокіе, Гельмгольцъ видитъ доказательство существованія *отдельныхъ* приемниковъ въ ушномъ аппаратѣ для различныхъ тоновъ. Меньшее же ихъ затуханіе доказывается неясностью трелей (т. е. звуковъ, слѣдующихъ чрезъ  $\frac{1}{10}$  сек. другъ за другомъ) въ низкихъ тонахъ, хотя бы и производимыхъ инструментомъ съ одинаковымъ затуханіемъ по всей клавиатурѣ (фисгармонія). Диссонансы при данномъ отношеніи періодовъ болѣе непріятны въ низкихъ тонахъ; но диссонансы объясняются бѣненіями, а бѣненія происходятъ тогда, когда существуютъ резонаторы, отвѣчающіе на оба періода; слѣдовательно казалось бы, диссонансы должны быть рѣзче въ высокихъ нотахъ (§ 8); дѣло объясняется физиологическою причиною: намъ болѣе непріятно малое число бѣненій въ сек., чѣмъ большое, какое имѣетъ мѣсто въ высокихъ тонахъ при данномъ отношеніи періодовъ.





вibratorъ (при тождественномъ устройствѣ обѣихъ системъ) равно въ этомъ случаѣ величинѣ  $\frac{\alpha^2 J}{r^4}$ ; при достаточно большомъ  $r$ , величиною этою можно пренебречь, какъ малою высшаго порядка.

Такой же слабой связи можно достигъ и въ системахъ, связанныхъ общимъ магнитнымъ полемъ, при достаточно маломъ коэффициентѣ ( $M$ ) взаимной индукціи. Такъ если  $\frac{1}{10}$  магнитнаго поля vibratorа захватываетъ резонаторъ, т. е. если  $\frac{M}{L_1} = \frac{1}{10}$ , то и  $\frac{1}{10}$  поля резонатора представляетъ собою обратное его дѣйствіе ( $\frac{M}{L_2} = \frac{1}{10}$ ), и такимъ образомъ обратное дѣйствіе мѣрятся одною сотою ( $\frac{M^2}{L_1 L_2}$ ) поля, развиваемаго vibratorомъ. Квадратный корень этой величины называется коэффициентомъ магнитной связи или связи ускоренія.

Существуетъ еще два вида связи: силовая (напр., если въ электрическихъ резонирующихъ системахъ имѣется общій конденсаторъ) и связь на треніи (если имѣется общій отрѣзокъ проводника). И въ этихъ случаяхъ связь можетъ быть слабою, такъ напр. если общій проводникъ имѣетъ малое сопротивленіе.

14. Къ случаямъ тѣсной связи какого бы то ни было вида непримѣнимы предыдущіе выводы. Здѣсь не можетъ быть простого накопленія энергіи въ резонаторѣ, такъ какъ vibratorъ непрерывно находится подъ дѣйствіемъ сильныхъ собственныхъ колебаній резонатора, которыя при начальныхъ условіяхъ, упомянутыхъ въ § 6 (частыхъ на практикѣ), отличаются отъ колебаній самого vibratorа на полперіода; въ такомъ случаѣ они останавливаютъ колебанія vibratorа; въ это время резонаторъ достигаетъ своей наибольшей амплитуды; съ этого момента vibratorъ и резонаторъ обмѣниваются своими ролями. Собственные колебанія резонатора не могутъ выполнить описаннаго дѣйствія на vibratorъ, если они быстро затухаютъ, или, точнѣе говоря, если они затухаютъ значительно быстрѣе колебаній vibratorа. Такимъ образомъ разность коэффициентовъ затуханія обѣихъ резонирующихъ системъ противодѣйствуетъ появленію эффекта, характеризующаго тѣсную связь.

Этотъ эффектъ, заключающійся въ попеременномъ появленіи и исчезновеніи колебаній въ резонирующихъ системахъ, можетъ быть разсматриваемъ какъ бѣіе въ vibratorѣ и резонаторѣ, и, какъ всякое бѣіе, можетъ быть считаемъ за результатъ наложенія двухъ системъ колебаній, нѣсколько различающихся по своимъ періодамъ.

Теорія дѣйствительно показываетъ, что двѣ тѣсно связанныя резонирующія системы теряютъ свою настроенность, и пріобрѣтаютъ два періода одинъ длиннѣе, другой короче ихъ собственныхъ періодовъ. При достаточно тѣсной связи сравнительно съ разностью затуханій это взаимное разстраиваніе увеличивается при приближеніи системъ къ изохронизму, причѣмъ оба новыхъ періода обладаютъ затуханіемъ равнымъ среднему арифметическому затуханію системъ. При еще болѣе тѣсной связи новые періоды еще болѣе отличаются одинъ отъ другого (бѣіе происходятъ чаще), но ихъ затуханія становятся различными, т. е. бѣіе не продолжаются за все время

резонанса, уступая мѣсто явленію непрерывныхъ колебаній съ болѣ длинными изъ двухъ новыхъ періодовъ.

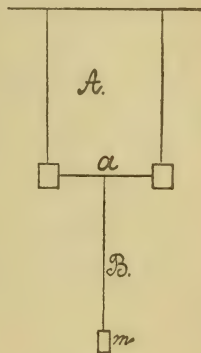
15. При достаточно маломъ коэффициентѣ связи въ сравненіи съ разностью затуханій двухъ періодовъ (по крайней мѣрѣ, при изохронизмѣ) не появляется, но зато появляется два затуханія, одно большее, другое меньшее, чѣмъ затуханіе при бл. общее обѣимъ системамъ. Иными словами, въ этомъ случаѣ, если отбросимъ быстро затухающее колебаніе, происходитъ медленно затухающее колебаніе, но обладающее лишь частью энергіи, пошедшей на приведеніе вибратора въ дѣйствіе.

16. Резонансъ связанныхъ системъ удобно иллюстрируется сложнымъ маятникомъ (черт. 3), состоящимъ изъ двухъ маятниковъ *A* и *B*, около метра длиною каждый, соединенныхъ въ точкѣ *a*. При настраиваніи этого прибора слѣдуетъ имѣть въ виду, что напр., увеличивая въ *s* разъ грузы маятника *A*, мы уменьшаемъ его затуханіе (§ 12) въ *s* разъ, вслѣдствіе чего разность затуханій можетъ уменьшаться, и въ тоже время уменьшаемъ въ  $\sqrt{s}$  разъ коэффициентъ связи (§ 13, масса маятника аналогична самоиндукціи цѣпи) между системами.

Камертонъ, прикрѣпленный къ резонаторному ящику, вслѣдствіе большой разности затуханій этихъ системъ, является примѣромъ сказанному въ § 15; но если изъ двухъ камертоновъ, звучащихъ въ унисонъ, и дающихъ изохронный резонансъ при слабой связи (напр. волновой), одинъ, приведенный въ дрожаніе, крѣпко нажимая, опереть ножкой между вѣтвями другого (поставленнаго на его ящикъ), то мы услышимъ бѣніе. Это бѣніе можетъ уступить мѣсто непрерывному звучанію при достаточно сильномъ нажатіи (§ 14).

На электрическихъ явленіяхъ наблюдаются съ большою подробностью всѣ разновидности резонанса связанныхъ системъ. Легко напр. подмѣтитъ притупленіе кривой резонанса при приближеніи резонатора, періодъ котораго можно измѣнять, къ источнику волнъ; образованіе сѣдла на мѣстѣ ея вершины при дальнѣйшемъ приближеніи резонатора. Только послѣ обращенія вниманія на подробности явленія резонанса связанныхъ системъ телеграфія безъ проводовъ сошла съ пути эмпирическаго развитія своихъ схемъ.

17. Электрическія явленія послужили толчкомъ къ развитію теоріи резонанса связанныхъ системъ. Насколько мнѣ извѣстно, первые штрихи ея даны Рейлэемъ <sup>1)</sup> на акустическихъ примѣрахъ. Но все дальнѣйшее ея развитіе обязано поразительному впечатлѣнію (Обербекъ) отъ явленій, полученныхъ Теслою съ его трансформаторомъ, представляющимъ собою тѣсно связанныя цѣпи электрическихъ колебаній; такъ возникли теоретическія



Черт. 3.

<sup>1)</sup> Strutt. (Lord Rayleigh). Die Theorie des Schalles. (Uebers. v. Neesen). p. 230. 1880.



работы Обербека, Гейтлера, Домалипа и Колачека, Вина, Бойнтон, Друде <sup>1)</sup>.

Теорія резонанса связанных системъ была примѣнена кн. В. Голицынымъ <sup>2)</sup> къ оптическимъ явленіямъ; авторъ объясняетъ появленіе нѣсколькихъ періодовъ у молекулярныхъ вибраторовъ возникновеніемъ болѣе тѣсной связи между ними; это явленіе можетъ происходить при сжатіи газа, когда дѣйствительно наблюдается расширеніе линій спектра излучаемаго газомъ свѣта. При этомъ кн. Голицынымъ была дана теорія колебаній двухъ связанныхъ электрическихъ вибраторовъ (авторъ стоялъ на точкѣ зрѣнія электромагнитной теоріи свѣта), не обладающихъ затуханіемъ: междучастичное движеніе, предполагалось, поддерживаетъ колебанія молекулярныхъ вибраторовъ незатухающими (§ 11).

Существуютъ еще и другія теоріи расширенія спектральныхъ линій; одна, основанная на принципѣ Допплера-Физо, предполагаетъ, что кромѣ волнъ основного періода частицы появляются волны болѣе длинныя и болѣе короткія вслѣдствіе движенія частицы въ междучастичномъ пространствѣ то по направленію луча, то по направленію обратному; вторая основывается на томъ, что всякое затухающее колебаніе (а таковымъ, по этой теоріи, предполагается колебаніе свѣтовое) можетъ быть разсматриваемо, какъ наложеніе ряда синусоидальныхъ колебаній; наконецъ, третья объясняетъ расширеніе линій спектра ассоціаціе атомовъ <sup>3)</sup>, что, можетъ быть, сводится къ теоріи, основывающейся на явленіи резонанса связанныхъ системъ.

В. К. Л.

## Образованіе радія изъ урана.

Явленіе радіоактивности, какъ извѣстно, состоитъ прежде всего въ постоянномъ и самопроизвольномъ выбрасываніи положительно и отрицательно заряженныхъ частицъ ( $\alpha$  и  $\beta$ ) изъ трехъ самыхъ тяжелыхъ химическихъ веществъ: радія, торія и урана; при этомъ атомы этихъ веществъ претерпѣваютъ суб-атомныя измѣненія. Простѣйшими явленіями радіоактивности представляются въ уранѣ. Вильямъ Круксъ <sup>4)</sup> первый показалъ, что можно посредствомъ химическихъ процессовъ освободить уранъ отъ  $\beta$ -лучей и сконцентрировать послѣдніе въ малой части матеріи, не содержащей урана; эту матерію Круксъ называлъ уранъ X. Большая часть этой матеріи состоитъ изъ желѣза, алюминія и др. веществъ, входящихъ въ уранъ, какъ примѣси; дѣйствительное же количество матеріи, являющейся причиною радіоактивности урана X, чрезвычайно мало и не можетъ быть опредѣлено. То же самое, независимо отъ Крукса, получилъ и Беккерель <sup>5)</sup>. Рутерфордъ

<sup>1)</sup> Oberbeck. Ann. d. Phys. 55, p. 623. 1895. Geitler. ibid. 57, p. 1896. Domalip u. Kolaček. ibid. 57, p. 731. 1896. Max Wien. ibid. 61, p. 151. 1897. 8 p. 686. 1902. Boynton. Phil. Mag. 46, p. 312. 1898. Drude. Ann. d. Phys. 13, p. 512. 1904.

<sup>2)</sup> Кн. Голицынъ. Изв. Имп. Акад. Наукъ. Май—Іюнь. 1895.

<sup>3)</sup> Л. Кордышъ. Ж. Р. Ф. О. (1) 38, p. 96. 1906.

<sup>4)</sup> W. Crookes. Proc. Roy. Soc. 66, p. 409. 1900.

<sup>5)</sup> Becquerel. C. R. 131, p. 137. 1900.



и Грайеръ <sup>1)</sup> изслѣдовали радіаціи урана и отдѣленного отъ него урана X и подтвердили, что  $\beta$ -радіація свойственна урану X, а не самому урану, которому присуща  $\alpha$ -радіація, совершенно неотдѣлимая отъ него. Съ теченіемъ времени уранъ X теряетъ свою активность, между тѣмъ какъ уранъ, обладающій послѣ отдѣленія урана X только  $\alpha$ -радіаціей, вновь постепенно приобретаетъ  $\beta$ -радіацію. Одновременно съ этими изслѣдованіями Рутерфордъ и Содди <sup>2)</sup> показали, что прибавленіемъ амміака въ избытокъ къ раствору торія можно отдѣлить  $\alpha$  и  $\beta$  радіаціи и у торія, причемъ нерастворимая часть даетъ 25%  $\alpha$ -радіаціи, бывшей до растворенія у торія, и вовсе не даетъ  $\beta$ -радіаціи, а растворимая часть (торій X) даетъ 75%  $\alpha$ -радіаціи и всю  $\beta$ -радіацію, бывшую у торія. Подобно урану и урану X, торій съ теченіемъ времени восстанавливаетъ свою активность и изъ него опять можно получить торій X, а торій X теряетъ свою активность съ теченіемъ времени. Такимъ образомъ можно принять, что торій X есть особый родъ матеріи; единственнымъ объясненіемъ его появленія служитъ признаніе того, что онъ *постоянно производится* торіемъ. Это приводитъ насъ къ допущенію, что атомъ элемента способенъ претерпѣвать медленные постоянные измѣненія, которыя можно назвать «радіоактивными измѣненіями». Это и является точкой отправленія теоріи атомнаго распада. Изслѣдованія скорости восстановленія активности торія и скорости спаданія активности торія X показываютъ, что во все время теченія процесса отношеніе нарастающей радіоактивности торія къ его максимальной радіоактивности, и отношеніе убыли радіоактивности торія X къ его первоначальной радіоактивности—равны между собой, если ихъ взять для одинаковыхъ промежутковъ времени <sup>3)</sup>. Если обозначимъ  $J_0$  начальную активность торія X,  $J$  его активность спустя  $t$  сек.,  $J'$  активность, восстановленную торіемъ въ  $t$  сек. и  $J'_{\infty}$  наибольшую восстановленную активность торія, когда она сдѣлается постоянной, то  $\frac{J'}{J'_{\infty}} = \frac{J_0 - J}{J_0} = 1 - \frac{J}{J_0}$ . Наблюденія показываютъ, что активность торія X уменьшается въ геометрической прогрессіи при возрастаніи промежутковъ времени въ арифметической прогрессіи; при этомъ она падаетъ до  $\frac{1}{2}$  первоначальной величины въ теченіе 4 дней. Это можно выразить  $\frac{J}{J_0} = e^{-\lambda t}$ , гдѣ  $t$  время въ секундахъ, а  $\lambda$ —постоянная величина, такъ называемая «радіоактивная постоянная». Слѣд.  $\frac{J}{J_0} = \frac{1}{2}$ , если  $t = 4$  дн. = 345600 сек., по формулѣ найдемъ  $\lambda = 2 \times 10^{-6}$  для торія X. Приведенныя выводы, какъ показываютъ наблюденія, прилагаются и къ урану и урану X <sup>4)</sup>; активность урана X достигаетъ  $\frac{1}{2}$  первоначальной величины въ 22 дня. Опредѣляя величину  $\lambda$  по предыдущему, находимъ, что для урана X  $\lambda = 3.6 \times 10^{-7}$ . Такимъ образомъ радіоактивность вполне опредѣ-

<sup>1)</sup> Rutherford a. Grier. Phil. Mag. 4, p. 315. 1902.

<sup>2)</sup> Rutherford a. Soddy. Trans. Chem. Soc. 81, pp. 321 a. 837. 1902.

<sup>3)</sup> Rutherford a. Soddy. Phil. Mag. 4, p. 378. 1902.

<sup>4)</sup> Rutherford and Soddy. Phil. Mag. 5, p. 422. 1903.

ляется, какъ 2 процесса: 1) выбрасываніе заряженныхъ частицъ съ громадною скоростью и 2) образованіе новыхъ видовъ матеріи въ чрезвычайно маломъ количествѣ, которыя можно замѣтить только по ихъ радиоактивности. Для урана мы имѣемъ переходъ въ уранъ X съ выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ и въ свою очередь уранъ X съ выбрасываніемъ  $\beta$ -частицъ переходитъ въ какой-то новый видъ матеріи, еще неизвѣстный. Для торія этотъ рядъ распада продолжается далѣе: торій съ выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ переходитъ въ торій X, торій X съ выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ (можетъ быть и  $\beta$ ) переходитъ въ *эманацию торія* ( $\lambda = 1.16 \times 10^{-2}$ ), которая въ свою очередь переходитъ въ матерію, являющуюся причиною сообщенной активности I съ выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ; матерія I переходитъ въ матерію II, причемъ этотъ переходъ не сопровождается лучами, и, наконецъ, матерія II распадается съ выбрасываніемъ  $\alpha$  и  $\beta$ -частицъ ( $\lambda = 1.7 \times 10^{-5}$ ). Такимъ образомъ радиоактивность препарата торія является вслѣдствіе послѣдовательныхъ распадовъ, происходящихъ въ препаратѣ. Когда возрастаніе радиоактивности вслѣдствіе образованія новой матеріи уравнивается уменьшеніемъ вслѣдствіе спаданія активности уже образовавшейся матеріи, активность остается постоянной и наступаетъ *радиоактивное равновѣсіе*, вслѣдствіе чего радиоактивность препарата кажется постоянной. Такимъ образомъ испусканіе лучей сопровождается измѣненіемъ атома, и радиоактивный атомъ есть измѣняющийся атомъ. Величина радиоактивности зависитъ отъ скорости распада атомовъ, поэтому, чѣмъ радиоактивнѣе данная матерія, тѣмъ быстрѣе должна спадать радиоактивность ея.

Выше была приведена формула  $\frac{J}{J_0} = e^{-\lambda t}$ , гдѣ  $\frac{J}{J_0}$  представляетъ отношеніе числа лучей, высылаемыхъ въ единицу времени для момента  $t$  къ числу лучей, высылаемыхъ въ началѣ. Такъ какъ число лучей, высылаемыхъ радиоактивнымъ веществомъ, зависитъ отъ числа измѣняющихся атомовъ, то отношеніе  $\frac{J}{J_0}$  можно замѣнить отношеніемъ  $\frac{n}{n_0}$ , гдѣ  $n$  есть число атомовъ вещества, измѣняющихся въ единицу времени, для момента  $t$ , а  $n_0$  число ихъ въ началѣ. Уравненіе переписется  $\frac{n}{n_0} = e^{-\lambda t}$ . Если  $N_0$  есть число всѣхъ атомовъ вещества въ началѣ измѣненія, а  $N$  число атомовъ, оставшихся безъ измѣненія въ моментъ  $t$ , то  $N = \int_t^{\infty} n \, dt = \int_t^{\infty} n_0 e^{-\lambda t} dt = \frac{n_0}{\lambda} e^{-\lambda t}$ . Такъ какъ  $N_0 = N$ , если  $t = 0$ , то  $N_0 = \frac{n_0}{\lambda}$ , а поэтому  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ . Дифференцируя, получаемъ  $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$ , т. е. быстрота распада пропорціональна числу еще не разложившихся атомовъ. Другими словами, если въ системѣ находится  $N$  атомовъ матеріи, то въ 1 секунду измѣняется  $\lambda N$  атомовъ, гдѣ  $\lambda$  радиоактивная постоянная. Слѣд.  $\lambda$  показываетъ, какая часть всѣхъ еще нераз-



ложившихся атомовъ данного вещества измѣняется въ 1 сек. Величина  $\frac{1}{\lambda}$ , обратная радиоактивной постоянной, представляетъ, какъ это легко видѣть изъ послѣдней формулы, среднюю продолжительность жизни атома радиоактивнаго вещества, такъ напр., для торія  $X \lambda = 2 \times 10^{-6}$ , а  $\frac{1}{\lambda} = \frac{10^6}{2}$  сек. = 5 дней 19 час.

Выше было упомянуто, что у болѣе радиоактивной матеріи радиоактивность должна спадать быстрѣе, а слѣдовательно  $\frac{1}{\lambda}$  должна быть меньше. Между тѣмъ препараты радія обладаютъ наибольшей радиоактивностью, и радиоактивность ихъ не падаетъ съ теченіемъ времени. Исслѣдованія препаратовъ радія показали, что въ нихъ происходитъ цѣлый рядъ послѣдовательныхъ распадовъ, и радиоактивность препарата радія зависитъ отъ суммы радиоактивностей всѣхъ переходныхъ формъ матеріи, находящихся въ препаратѣ. Рутерфордъ насчитываетъ 8 послѣдовательныхъ переходныхъ формъ радія, изъ нихъ 6 сопровождаются выбрасываніемъ заряженныхъ частицъ. Между этими переходными формами весьма важной формой является эманация радія (газообразное вещество). Эманацию даютъ, кромѣ радія, еще торій и активій, но радиоактивные свойства ихъ различны. Каждая эманация имѣетъ свою вполне опредѣленную радиоактивную постоянную  $\lambda$ . Величины  $\lambda$  для эманаций: активія  $1.7 \times 10^{-1}$ , торія  $1.16 \times 10^{-2}$  и радія  $2.2 \times 10^{-6}$ ; соотвѣственно этому величины  $\frac{1}{\lambda}$  будутъ для эманации активія 5,7 сек., торія 87 сек. и радія 5 дней 8 час. По быстротѣ спаданія активности эманации можно судить, съ какимъ изъ трехъ элементовъ имѣемъ дѣло. Уранъ же совершенно не даетъ эманации.

Итакъ, каждая переходная форма каждаго радиоактивнаго элемента имѣетъ вполне опредѣленную величину  $\lambda$ , благодаря которой мы можемъ судить о средней продолжительности жизни атома данного элемента  $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ .

Опредѣлимъ  $\frac{1}{\lambda}$  для радія. У радія по крайней мѣрѣ 4 стадіи распада сопровождаются выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ. Допуская, что при каждой стадіи распада каждымъ атомомъ выбрасывается одна  $\alpha$ -частица, мы должны принять, что въ каждомъ атомѣ радія по крайней мѣрѣ 4  $\alpha$ -частицы. Масса  $\alpha$ -частицы <sup>1)</sup> равна 1,6 ( $H = 1$ ), а слѣдовательно масса 4  $\alpha$ -частицъ 6,4. Опредѣлимъ теперь массу  $\alpha$ -частицъ, выбрасываемыхъ радіемъ въ 1 сек. Энергія, выделяемая 1 граммомъ радія въ 1 часъ, равна 100 калоріямъ =  $4,2 \times 10^9$  эрговъ. Эта энергія есть кинетическая энергія  $\alpha$ -частицъ, т. е.  $\frac{1}{2} m v^2$ , гдѣ  $m$  масса  $\alpha$ -частицъ, выбрасываемыхъ въ 1 часъ, а  $v$  скорость  $\alpha$ -частицы =  $2.5 \times 10^9 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ . Слѣд.,  $\frac{1}{2} m (2,5 \times 10^9)^2 = 4,2 \times 10^9$ , отсюда  $m = 1,34 \cdot 10^{-9}$  гр., а въ 1 сек.  $3,73 \cdot 10^{-13}$  гр. Такова масса  $\alpha$ -лучей, выбрасываемыхъ 1 гр. радія въ 1 сек. Атомный

<sup>1)</sup> Rutherford. Phil. Mag. 5, p. 177. 1903. Ж. Ф. О. 38 (2), p. 49. 1906.



вѣсъ радія 225.  $\alpha$ -лучи составляютъ по меньшей мѣрѣ  $\frac{6,4}{225}$  вѣса атома. Слѣдовательно, изъ 1 гр. всей массы радія въ 1 сек. разрушается радія  $(225 : 6,4) \cdot 3,73 \cdot 10^{-13}$  гр.  $= 1,3 \times 10^{-11}$  гр., т. е.  $\lambda = 1,3 \cdot 10^{-11}$ , отсюда  $\frac{1}{\lambda}$  около 2450 лѣтъ. Другія опредѣленія даютъ для  $\frac{1}{\lambda}$  величину 1150 лѣтъ. Такимъ образомъ радій долженъ исчезнуть чрезъ нѣсколько тысячъ лѣтъ, превратившись въ другіе элементы. Является вопросъ, не получается ли радій вслѣдствіе распада какого либо другого элемента и не представляетъ ли онъ одной изъ переходныхъ формъ? Радій (атомный вѣсъ 225) можетъ образоваться только при распадѣ болѣе тяжелаго радиоактивнаго элемента, гораздо медленнѣе измѣняющагося, каковымъ можетъ быть уранъ. Рѣшенію этого вопроса должно помочь то обстоятельство, что присутствіе радія въ данномъ препаратѣ можно опредѣлить благодаря характерной его эманациі, между тѣмъ какъ самъ уранъ не даетъ эманациі. Опытъ полученія радія изъ урана былъ поставленъ Содди <sup>1)</sup>. Схема его разсужденія слѣдующая: 1) уранъ долженъ быть освобожденъ отъ находящагося вмѣстѣ съ нимъ радія; затѣмъ онъ помѣщается въ закрытомъ сосудѣ, и чрезъ нѣкоторый промежутокъ времени испытывается, не даетъ ли препаратъ эманациі; 2) при полученіи эманациі необходимо доказать, что это—эманациа радія; 3) надо сравнить количество эманациі, полученной отъ изслѣдуемаго препарата и отъ опредѣленнаго количества радія и 4) найти причину медленнаго образованія радія. Для этой цѣли 1 килогр. азотнокислаго урана растворялся въ водѣ, къ раствору прибавлялась сѣрная кислота, а затѣмъ малыми количествами азотнокислый барій; образующееся сѣрнистое соединеніе барія отфильтровывалось и увлекало за собою соли радія, бывшія въ препаратѣ урана. Затѣмъ растворъ выливался въ бутылку, которая закупоривалась. Чрезъ недѣлю изслѣдовался воздухъ, бывшій въ бутылкѣ надъ растворомъ препарата урана; было обнаружено малое присутствіе эманациі, которая могла образоваться отъ радія, взятаго въ количествѣ  $10^{-11}$  гр. Растворъ опять былъ помѣщенъ въ закрытой бутылкѣ и чрезъ  $1\frac{1}{2}$  года показалъ присутствіе эманациі въ 100 разъ большее, чѣмъ прежде. Изслѣдованія показали, что эманациа, накопившаяся надъ препаратомъ урана, была эманацией радія. Количество образовавшагося радія, способнаго дать такое количество эманациі, было  $1,6 \times 10^{-9}$  гр. Если принять, что уранъ X, распадаясь, непосредственно даетъ радій, то количество радія было бы  $1,5 \times 10^{-6}$ , т. е. въ 1000 разъ больше, чѣмъ далъ опытъ. Слѣдов., надо предположить, что между ураномъ X и радіемъ существуютъ еще промежуточные формы распада.

Подобный же опытъ былъ произведенъ Стрэттомъ <sup>2)</sup>, причѣмъ онъ пользовался въ своихъ опытахъ не солями урана, а урановой смоляной рудой. Результатъ получился лучше, именно опытъ далъ въ десять разъ меньшую величину, чѣмъ получается при вычисленіи. Стрэттъ надѣется, что при дальнѣйшихъ опытахъ съ осажденіемъ радиоактивныхъ препаратовъ

<sup>1)</sup> Soddy. Phil. Mag. 9, p. 768. 1905.

<sup>2)</sup> Strutt. Nature, p. 365, 1905.

удастся замѣтить промежуточные формы распада урана, и такимъ образомъ получить изъ опыта величину, еще ближе подходящую къ теоретической.

Сдѣлавъ предположеніе о томъ, что радій является промежуточной формой распада урана, мы невольно приходимъ къ вопросу о дальнѣйшихъ продуктахъ распада. Въ настоящее время уже намѣчается, какъ можетъ быть рѣшенъ этотъ вопросъ.

Марквальдъ предполагаетъ, что атомный вѣсъ полонія около 212. Половій же получается, какъ 7-й продуктъ распада радія (атомный вѣсъ 225), причемъ до полученія полонія радій при послѣдовательныхъ распадахъ теряетъ 4  $\alpha$ -частицы, атомный же вѣсъ уменьшается на 13 (отъ 225 до 212). Такъ какъ атомный вѣсъ урана 238, а радія 225, то, по аналогіи, можно предположить, что радій долженъ образовываться изъ урана цѣлымъ рядомъ послѣдовательныхъ распадовъ, изъ которыхъ нѣкоторые сопровождаются выбрасываніемъ  $\alpha$ -частицъ, но между этими распадами могутъ быть и такіе, которые не сопровождаются выбрасываніемъ частицъ, и такіе, какъ уранъ X, которые сопровождаются выбрасываніемъ только  $\beta$ -частицъ. Опыты Болтвуда и Макъ-Коя показали, что радиоактивность минераловъ зависитъ отъ  $\%$  содержанія урана; это косвенно подтверждаетъ, что уранъ является родоначальникомъ радія, актинія и полонія, которые получаютъ при послѣдовательныхъ распадахъ урана. Какой же конечный продуктъ распада? Половій, теряя свою активность, испускаетъ  $\alpha$ -лучи; при выбрасываніи  $\alpha$ -частицы, атомный вѣсъ долженъ понизиться отъ 212 (атомный вѣсъ полонія) приблизительно до 208. Около 208 имѣютъ атомный вѣсъ висмутъ (208,5) и свинецъ (206,9). Болтвудъ обращаетъ вниманіе на то обстоятельство, что въ минералахъ, содержащихъ уранъ и радій, всегда встрѣчается свинецъ, который и можетъ быть конечнымъ продуктомъ распада.

И—нз.

## Диффузія газовъ черезъ металлы.

А. Винкельманъ <sup>1)</sup> первый занялся изслѣдованіемъ диффузіи газа черезъ металлъ и ея зависимости отъ давленія газа. Именно, онъ изслѣдовалъ скорость диффузіи водорода черезъ накалинные платину и палладій. Чтобы судить о скорости диффузіи, онъ пользовался вертикальной калиброванной стеклянной трубкой, въ верхній конецъ которой была впаяна тонкая платиновая (или палладіевая) трубочка, наружный конецъ которой былъ закрытъ. Стеклянная и платиновая трубка наполнялись водородомъ; нижній конецъ стеклянной трубки погружался въ сосудъ съ ртутью. Когда платиновая (или палладіевая) трубка нагрѣвалась, начиналась диффузія водорода и по поднятію въ стеклянной трубки ртути можно было судить о давленіи газа внутри трубки и о скорости его диффузіи черезъ платиновую (палладіевую) трубку. Опыты ясно показали, что скорость диффузіи не пропорціональна давленію газа  $P$ . Чтобы объяснить теоретически непропорціональность, Винкельманъ предположилъ, что при нагрѣвѣ трубки, въ водо-

<sup>1)</sup> A. Winkelmann. Ann. d. Ph. 6, p. 104. 1901; 8, p. 388. 1902.



родъ происходитъ диссоціація молекулъ  $H_2$  на атомы  $H + H$ , и что только атомы, а не молекулы водорода въ состояніи диффундировать черезъ нагрѣтый металлъ; тогда, естественно, скорость диффузіи должна быть пропорціональна не всему давленію водорода  $P$ , а только давленію  $p_1$  диссоціированной части его.

По законамъ диссоціаціи  $\frac{p_1^2}{p} = k$ , гдѣ  $p$  давленіе не диссоціированной части водорода и  $k$  постоянная величина. Съ другой стороны  $P = p_1 + p$ . Отсюда легко найти, что  $p_1 = \sqrt{k} \left( \sqrt{P + \frac{k}{4}} - \sqrt{\frac{k}{4}} \right)$ . Можно подобрать величину  $k$  такъ, что дѣйствительно скорость диффузіи, вычисляемая изъ наблюденій, пропорціональна  $p_1$ .

Но значенія постоянной  $k$  въ различныхъ опытахъ приходилось брать различныя; такъ, въ опытахъ съ палладіемъ  $k$  было равно 49; 92,16; 30,08, а въ опытахъ съ платиной  $k = 0,64$ ; 0,81; 0,64. Разницы въ значеніяхъ  $k$  Винкельманъ объяснялъ разницей температуръ платины въ разныхъ экспериментахъ. Но точно зависимость диффузіи отъ температуръ онъ не изучалъ.

Противъ воззрѣній Винкельмана возразилъ Г. Шмидтъ <sup>1)</sup>, который въ не очень многочисленныхъ опытахъ изслѣдовалъ зависимость абсорбціи и диффузіи отъ температуры и давленія. Онъ нашелъ, что диффузія при температурахъ выше  $140^\circ$  возрастаетъ пропорціонально давленію и квадрату абсолютной температуры. Отступленія же отъ этой зависимости, по его мнѣнію, можно объяснить и не принимая, какъ это дѣлаетъ Винкельманъ, что водородъ диссоціируетъ, и что проходятъ одни диссоціированные атомы водорода. По мнѣнію Шмидта, дѣйствующее при диффузіи давленіе зависитъ отъ разности абсорбированныхъ въ тонкихъ поверхностными слоями по обѣимъ сторонамъ металла массъ газа. Диффундирующая масса газа пропорціональна этой разности. Но эта разность не исполнѣ пропорціональна давленію, особенно при низкихъ температурахъ и давленіяхъ, когда абсорбція, зависящая отъ нѣкотораго сродства, появляющагося между атомами металла и газа, весьма мала. Этимъ и объясняетъ Шмидтъ, что въ его опытахъ тѣ числа, которыя были получены для высокихъ давленій и температуръ ( $300^\circ$  С. и 20—30 ст. ртутнаго столба), наиболѣе согласуются съ закономъ линейнаго соотношенія между давленіемъ и скоростью диффузіи.

На эту статью Шмидта возразилъ Ричардсонъ <sup>2)</sup>, что изъ данныхъ Шмидта еще нельзя вывести рѣшительнаго опроверженія Винкельмановскихъ воззрѣній. Затѣмъ онъ самъ вмѣстѣ съ Николемъ и Парнеллемъ <sup>3)</sup> занялся тщательнымъ изслѣдованіемъ вопроса съ платиной и водородомъ. Еще раньше Ричардсонъ <sup>4)</sup> вывелъ точную формулу для скорости диффузіи газа, въ предположеніи, что газъ диссоціируетъ до проникновенія въ тѣло, черезъ которое онъ диффундируетъ, диссоціируетъ затѣмъ и въ этомъ

<sup>1)</sup> G. N. Schmidt. Ann. d. Ph. 13, p. 747. 1904.

<sup>2)</sup> O. Richardson. Cambr. Proc. 131, p. 27. 1905. Beibl. 29, p. 991. 1905.

<sup>3)</sup> Richardson, Nicol and Parnell. Phil. Mag. 8, p. 1. 1904.

<sup>4)</sup> O. Richardson. Phil. Mag. 7, p. 266. 1904.



тѣлѣ, но въ другой мѣрѣ, и растворяется въ тѣлѣ. Такъ какъ до сихъ поръ неизвѣстно, чтобы водородъ диссоціировалъ въ свободномъ состояніи даже при высокихъ температурахъ, то противно воззрѣніямъ Винкельмана предполагается, что диссоціація происходитъ только внутри платины. При этомъ формула значительно упрощается, а именно получаетъ видъ:

$$Q = \frac{1}{d} \left\{ \frac{\nu_2}{2} \left( \frac{k_2}{A} \right)^{1/2} C^{1/2} + \frac{\nu}{A} C \right\},$$

гдѣ  $Q$  скорость диффузіи,  $d$  толщина платины, черезъ которую диффундируетъ водородъ,  $\nu_2$  и  $\nu$  коэффициенты диффузіи диссоціированныхъ и недиссоціированныхъ молекулъ,  $k_2$  постоянная диссоціаціи внутри платины,  $\frac{1}{A}$  коэффициентъ растворимости недиссоціиров. водорода и  $C$  концентрація водорода въ платине, т. е. число грамм-молекулъ водорода въ 1 куб. см. при  $0^\circ$  и давленіи  $P$ , величина, конечно, пропорціональная  $P$ .

Тщательные опыты показали, что  $Q$  пропорціонально  $p^{1/2}$ , т. е. недиссоціированныя молекулы не диффундируютъ. При высокихъ давленіяхъ формула, выведенная Винкельманомъ, даетъ приблизительно такіе же результаты. Разница между этими двумя воззрѣніями рѣзко выражается только при малыхъ давленіяхъ отъ 0,1 см. до 10 см. Измѣренія, произведенныя въ этихъ предѣлахъ, снова подтвердили правильность взгляда Ричардсона. Изслѣдованіе зависимости скорости диффузіи отъ температуры тоже даетъ согласные результаты со сложной теоретической формулой, выведенной изъ тѣхъ же основныхъ предположеній. Въ концѣ концовъ

$$Q = 6,60 \cdot 10^{-9} \frac{p^{1/2}}{d} \theta^{1/2} e^{-\frac{9,125}{\theta}},$$

гдѣ  $\theta$  абсолютная температура и  $e$  основаніе натуральныхъ логарифмовъ. Такимъ образомъ вопросъ о диссоціаціи водорода внутри платины можно, повидимому, считать рѣшеннымъ, возраженія Шмидта отпадаютъ.

Предположеніе относительно диссоціаціи водорода въ палладіи было уже раньше сдѣлано Рамзаемъ и Хойтсемой (Hoitsema).

Совершенно особо отъ указанныхъ работъ по диффузіи стоитъ послѣдняя работа Винкельмана <sup>1)</sup>, въ которой онъ изслѣдовалъ зависимость температуры давленія и силы тока диффузіи водорода въ моментъ выдѣленія черезъ желѣзный цилиндръ. Желѣзный цилиндръ опускался въ однопроцентный растворъ ѣдкаго натра и служилъ катодомъ при электролизѣ. Водородъ, выдѣляясь на катодѣ, диффундировалъ внутрь желѣзнаго цилиндра и опускалъ столбъ ртути въ вертикальной калиброванной стеклянной трубкѣ, однимъ концомъ соединенной съ цилиндромъ, а нижнимъ концомъ опущенной въ сосудъ съ ртутью.

Изслѣдуя по высотѣ столба ртути въ трубкѣ зависимость скорости диффузіи отъ внутренняго давленія газа, Винкельманъ убѣдился, что отъ этого давленія скорость диффузіи не зависитъ. Чтобы обнаружить вліяніе на скорость диффузіи вѣшняго (атмосфернаго) давленія, онъ помѣстилъ

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 17, p. 589. 1905.

сосудъ съ растворомъ ѣдкаго натра подъ давленіемъ половины атмосферы; но и это не внесло никакихъ измѣненій въ скорости диффузіи. Отсюда онъ заключилъ, что дѣйствующее (treibende) давленіе совѣтъ особаго рода въ этомъ случаѣ. Если назвать давленіе внутри трубки  $x$ , а внѣ (не барометрическое)  $y$ , то это дѣйствующее давленіе будетъ  $y-x$ ;  $y$ , значитъ, должно быть очень велико, такъ какъ существенное измѣненіе  $x$  не повлекло замѣтнаго измѣненія  $y-x$ . Принимая точность своихъ опытовъ до 2%, Винкельманъ находитъ, что  $y$  должно быть по крайней мѣрѣ 58 атмосферъ, чтобы измѣненія  $x$  остались незамѣтными. Въ такомъ случаѣ легко объясняются и опыты Беллати и Люссана <sup>1)</sup>, которые нашли, что диффузія происходитъ, даже если внутри желѣзнаго цилиндра находится водородъ подъ давленіемъ въ 20 атм. Изучая же затѣмъ зависимость скорости диффузіи отъ силы тока, Винкельманъ нашелъ (вопреки мнѣнію Беллати и Люссана, которые нашли полную пропорціональность диффузіи силѣ тока), что диффузія растетъ съ силой тока, но не пропорціонально ей, а нѣсколько медленнѣе ея.

Д. Бизюкинъ.

### Демонстрація давленія звуковыхъ волнъ.

Р. Вудъ <sup>2)</sup> предлагаетъ слѣдующій лекціонный опытъ для демонстрированія звукового давленія. Источникомъ звука служить искра, даваемая большой индукціонной катушкой. Для увеличенія силы звука параллельно искрѣ включается большая лейденская банка. Звуковыя волны собираются въ фокусъ большимъ металлическимъ вогнутымъ зеркаломъ, какія употребляются для опытовъ съ лучистой теплотой и имѣются почти въ каждой физической лабораторіи. Въ фокусѣ волнъ устанавливается легко подвижная алюминиевая мельничка съ слюдяными крыльями, вращающаяся на острии. Мельничка устанавливается такимъ образомъ, чтобы фокусъ приходился на крылышкахъ съ одной стороны оси мельнички. Тогда мельничка приходитъ въ быстрое вращеніе. Небольшимъ передвиженіемъ зеркала можно смѣстить фокусъ, остановить вращеніе и затѣмъ заставить мельничку вращаться въ обратномъ направленіи. Явленіе наблюдается очень отчетливо. Вообще давленіе звуковыхъ волнъ столько замѣтно, что Вудъ ощущалъ его на пальцѣ, когда помѣщалъ палецъ въ фокусѣ зеркала.

Этотъ опытъ въ настоящее время вполне современенъ, такъ какъ работы Лебедева, Никольса и Гулля, а также Пойнтинга <sup>3)</sup>, возбудили интересъ къ вопросу о давленіи волнъ.

К. Б.

<sup>1)</sup> Bellati и Lussanna. Atti del. R. Istituto Veneto 1, p. 1173. 1890; 2. p. 987. 1891. Beibl. 15, p. 333. 1891; 18, p. 434. 1894.

<sup>2)</sup> R. W. Wood. Phys. Rev. 20, p. 113. 1905; Phys. Zt. 6, p. 22. 1905.

<sup>3)</sup> Ж. Р. Ф. О. 38 (2), p. 38. 1906.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Современное состояніе телеграфирования безъ проводовъ.

#### I. Введение.

1) Одной изъ самыхъ интересныхъ и многообъщающихъ отраслей современной электротехники является безспорно телеграфированіе безъ проводовъ <sup>1)</sup>.

Стремленіе возможно скорѣе перейти къ практическимъ примѣненіямъ, привело къ тому, что въ ходѣ развитія этого дѣла практика, особенно первое время, значительно обгоняла теорію, которая и по сію пору не справилась со многими явленіями, практически широко использованными.

Такъ, мы до сего времени не имѣемъ удовлетворительной теоріи когереровъ и антикогереровъ. Вопросы о синтонизаціи, о посылкѣ волнъ по опредѣленному направленію, о полученіи весьма мало затухающихъ волнъ,—это все такіе вопросы, надъ которыми усиленно работаютъ теоретики, но полное разрѣшеніе которыхъ всецѣло еще принадлежитъ будущему.

2) Въ виду теоретической неясности многихъ вопросовъ искровой телеграфіи, практика еще и теперь продолжаетъ опираться на примѣненіе отдѣльныхъ приборовъ и численныхъ подсчетовъ, составляющихъ секретъ изобрѣтателей. Отсюда такая масса всевозможныхъ «системъ» беспроволочной телеграфіи.

Наиболѣе крупными изъ ихъ числа слѣдуетъ признать системы: «Маркони» (англійская), «Телефункенъ» (германская) и «Де-Форестъ Фессенденъ» (Соединенные Штаты). При описаніи отдѣльныхъ приборовъ и схемъ передающихъ и приемныхъ станцій, я попутно укажу особенности каждой изъ этихъ и другихъ болѣе мелкихъ системъ.

Порядокъ изложенія слѣдитъ за ходомъ возникновенія, распространенія и приема электромагнитныхъ волнъ.

<sup>1)</sup> Терминъ этотъ не вполне установился. Наряду съ нимъ нѣмцы ввели «Funkentelegraphie», по переводу съ котораго и у насъ официально вводится терминъ—«Искровой телеграфъ».



## II. Передающая станция. (Черт. 1).

## А. Цѣпь тока низкаго напряженія.

*Индукціонныя катушки* или катушки Рункорфа, питаемыя въ первичной цѣпи постояннымъ токомъ отъ динамо или аккумуляторовъ, прерываемымъ особыми прерывателями, все еще занимаютъ видное мѣсто въ установкахъ искрового телеграфа.

Примѣняемыя на практикѣ катушки по существу ничѣмъ не отличаются отъ лабораторнаго типа, только стремленіе увеличить искровой потенциалъ повело къ увеличенію ихъ размѣровъ и къ необходимости болѣе тщательной изоляціи <sup>2)</sup>.

Такъ называемый униполярный индукторъ Видтса и Рошфора <sup>3)</sup>, а также индукторъ Клингельфуса <sup>4)</sup> съ замкнутой магнитной цѣпью, представляющій уже переходную форму отъ собственно индукторовъ къ трансформаторамъ переменнаго тока, примѣненія на практикѣ не нашли.

Въ виду все уменьшающагося примѣненія постоянного тока, я не буду останавливаться на различнаго рода прерывателяхъ, вопросъ о которыхъ былъ весьма важенъ два-три года тому назадъ.

4) При мощныхъ установкахъ, предназначенныхъ для сообщенія на

Черт. 1.  
 Передающая станція Маркони, *a*-батарея, *b*-ключъ, *B*-разрядникъ, *c*-конденсаторъ, *T*-земля, *A*-воздушн. сѣть. На остальныхъ чертежахъ обозначенія тѣ-же.

сотни и тысячи километровъ, пользуются однофазнымъ (есть попытки примѣненія многофазнаго) переменнымъ токомъ, который трансформируется въ особые трансформаторахъ съ высокимъ коэффициентомъ трансформации <sup>5)</sup>.

Примѣненіе трансформаторовъ, позволяющихъ запасать громадные количества электричества, выгодно еще и тѣмъ, что вся установка въ высшей степени упрощается отсутствіемъ необходимыхъ при индукторахъ прерывателей первичнаго тока. Наконецъ и теорія трансформатора болѣе проста, благодаря отсутствію разрыва цѣпи первичной обмотки. Суще-

<sup>2)</sup> Для изоляціи примѣняется растворъ парафина въ горячемъ керосинѣ Wydt's'a и Rochefort'a), твердый асфальтъ (въ машинѣ Elihu Thomson'a), слюда (Marconi) и т. п.

<sup>3)</sup> О немъ смотр. Н. Armagnat «Le bobine d'induction», p. 103—109, 1905; а также D. Mazotto «La télégraphie sans fil», p. 114. 1905. А. Righi. «Die Telegraphie ohne Draht», 305. 1903.

<sup>4)</sup> Н. Armagnat, назван. сочин. p. 109—110, а также А. Righi. назван. сочин. 306—307., А. F. Collins. «Wireless Telegraphy», p. 88—89. 1905.

<sup>5)</sup> Первый примѣнилъ трансформаторы п. тока къ т. 6. п. Blondel. См. Van-Dam. «Télégraphie sans fil», p. 125. 1905.

ственнымъ недостаткомъ трансформатора является вредное дѣйствіе короткаго замыканія искрою вторичной обмотки.

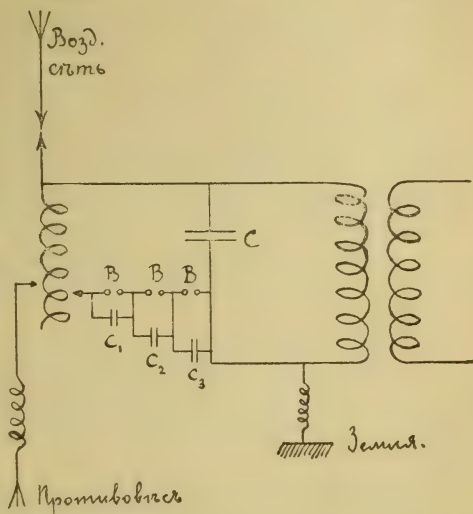
Между различными способами, предложенными для устраненія этого недостатка, упомянемъ слѣдующіе, примѣняющіеся на практикѣ: Маркони между полюсами искры у вторичной обмотки вставляетъ конденсаторъ. Затѣмъ вставляютъ въ первичную цѣпь реактивныя катушки съ малыми сопротивленіями, но съ большими коэффициентами самоиндукціи (Телефункенъ; черт. 2). Ту же роль играетъ включеніе во вторичную цѣпь большого сопротивленія.

Наконецъ для той же цѣли примѣняются такъ называемые настроенныя трансформаторы <sup>1)</sup>, въ которыхъ вся цѣпь вторичной обмотки (вмѣстѣ съ замкнутой цѣпью колебаній) находится въ резонансѣ съ первичной цѣпью, и искровой потенциалъ на шарикахъ разрядника достигаетъ требуемой величины лишь постепенно, и искра проскакиваетъ при токтѣ во вторичной близкомъ къ нулю. Этотъ способъ однако не вполне парализуетъ вредное дѣйствіе искры.

5) Къ числу интересныхъ деталей схемы тока низкаго напряженія считаются способы включенія *передающаго ключа*, имѣющіе главной цѣлью уничтоженіе искры въ разрывѣ, а также предохраненіе трансформатора отъ чрезвѣснаго повышенія напряженія во вторичной обмоткѣ.

Примѣнявшіеся съ этой цѣлью при прежнихъ установкахъ обычные ключи Морзе, но съ увеличенными контактными поверхностями и съ конденсаторами параллельно разрыву, ключи съ магнитными искрогасителями, основанными на непосредственномъ тушеніи вольтовой дуги магнитомъ, а также простое погруженіе рабочаго контакта въ масла и другія изолирующія жидкости, не всегда достигаютъ цѣли, и при мощныхъ установкахъ, гдѣ прерываются токи въ нѣсколько десятковъ амперъ, приходится прибѣгать къ болѣе сложнымъ конструкціямъ и схемамъ включенія.

Такъ фирма «Телефункенъ» употребляетъ ключъ Брауна, который



Черт. 2.  
Передающая станція телефункенъ.

<sup>1)</sup> По этому вопросу смотр. G. Seibt и R. Rendohl. Elektrot. Zeitschr. p. 227 и 394. 1904; J. Zenneck. Elektromagnetische Schwingungen und Drahtlose Telegraphie; p. 895. 1905.

Этимъ же вопросомъ занимался и Grisson. Смотр. O. Jentsch. Telegraphie und Telefonie ohne Draht. p. 171. 1904.

сконструированъ такимъ образомъ, что при опусканіи ручки, токъ въ рабочемъ контактѣ, благодаря дѣйствию особаго послѣдовательно включеннаго электромагнита, не прерывается; разрывается же этотъ контактъ подѣ дѣйствию пружины лишь при достаточномъ ослабленіи названнаго электромагнита, при переходѣ тока черезъ нуль или во всякомъ случаѣ при столь малой его величинѣ, что искры въ разрывѣ не получается.

Марковіевскій «магнитный ключъ» (ординарный и двойной) представляетъ изъ себя особый приборъ, включаемый между источникомъ тока и передающимъ ключомъ и индукторами. Этотъ магнитный ключъ состоитъ изъ двухъ электромагнитовъ, якоря которыхъ, при притяженіи, коротко замыкаютъ контактъ передающаго ключа; поэтому при опусканіи его ручки не происходитъ разрыва тока; контактъ же короткаго отвлѣтленія разрывается при тѣхъ же условіяхъ, что и въ ключѣ Брауна.

При очень большихъ силахъ тока примѣняются многоконтактные ключи, одновременно разрывающіе цѣпь во многихъ мѣстахъ. При мощныхъ же установкахъ прибѣгаютъ къ такому включенію передающаго ключа, при которомъ токъ въ цѣпи проходитъ и при опущенномъ ключѣ, но черезъ настолько большое индуктивное сопротивление, что сила тока сравнительно незначительна, и напряженіе во вторичной цѣпи трансформатора не достигаетъ требуемой величины. Такая схема примѣнена Маркони на его мощной станціи въ Польдгю, предназначавшейся для трансатлантического сообщенія.

Не всегда передающій ключъ включается въ цѣпь первичной обмотки. Такъ, въ новѣйшихъ установкахъ «Телефункенъ» ключъ Брауна включается въ цѣпь возбуждающаго тока генератора. Работаетъ трансформаторъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ у Маркони, повышеніемъ напряженія.

Какъ особый способъ, отмѣтимъ включеніе ключа въ колеблющуюся цѣпь высокаго напряженія, — такъ включенъ многоконтактный ключъ у Маркони. Такое же включеніе примѣняетъ Фессенденъ, ключъ котораго интересенъ еще тѣмъ, что онъ не замыкаетъ и размыкаетъ цѣпь, а устанавливаетъ или разрушаетъ настройку передающей и принимающей станцій, мѣняя емкость и самоиндукцію замкнутой цѣпи колебаній. Переменную емкость и самоиндукцію въ приборѣ представляютъ прямолинейно натянутые провода, различные по длинѣ, участки которыхъ и вводятся въ цѣпь ключемъ. Провода эти расположены въ сосудѣ съ масломъ <sup>7)</sup>.

Иногда пользуются передающимъ ключемъ для полученія колебаній высокой чистоты и напряженія.

Чтобы закончить о ключахъ, упомянемъ о быстро передающемъ ключѣ Лоджа-Мюиргида, который состоитъ изъ двухъ частей, одна, перфораторъ, служитъ для предварительнаго набора депеши (какъ для аппаратовъ Уитстона), другая, собственно ключъ, служитъ для самой передачи, которая производится помощію ленты съ набранной депешей.

Здѣсь слѣдуетъ добавить, что рычагомъ передающаго ключа часто пользуются для механической блокировки пріемной станціи при передачѣ.

<sup>7)</sup> Мазотто, 1. с., р. 109; Коллинсъ, 1. с., 212—213; Ейтшъ, 1. с., р. 154.



## Б. Цѣпь высокаго напряженія.

6) Ниже различаются термины: а) разрядникъ, б) колебатель или возбудитель и в) отправитель или воздушная сѣть.

Разрядникомъ мы всюду называемъ приборъ, служащій въ данной системѣ для возбужденія колебаній,—спусковой механизмъ; колебатель или возбудитель—открытую или закрытую цѣпь колебаній и наконецъ, отправителемъ или воздушной сѣтью—систему проводовъ, предназначенную для излученія электромагнитныхъ колебаній въ пространство <sup>1)</sup>.

7) Разрядникъ имѣетъ громадное значеніе въ беспроводномъ телеграфированіи; отъ него въ значительной степени зависитъ характеръ излучаемыхъ волнъ; потому на цѣлесообразное его устройство было обращено много вниманія, и въ настоящее время имѣется значительное количество разнообразныхъ по идеѣ, конструкціи и назначенію разрядниковъ; не ошибаясь можно сказать, что имя cadaго изъ лицъ, занимающихся экспериментальнымъ изслѣдованіемъ электрическихъ колебаній вообще и беспроводнаго телеграфа въ частности, связано съ особымъ разрядникомъ. Но далеко не всѣ изъ нихъ вошли въ практику.

Пока для возбужденія электрическихъ колебаній почти исключительно употребляется искровой разрядъ въ воздухѣ при нормальномъ давленіи. Помѣщеніе искрового промежутка въ маслѣ (Саразэнъ и Де-ла-Ривъ), вазелинѣ или парафинѣ (Риги), керосинѣ (Блондель, Буланже и Феррье) и т. п., въ цѣляхъ полученія болѣе правильнаго дѣйствія разрядника и увеличенія искрового потенциала, на практикѣ мало привилось. Отрицательной стороной погруженія искрового разрядника въ масло является сильное увеличеніе сопротивленія искры <sup>2)</sup>. Кромѣ того масло разлагается, и свободныя частицы угля дѣлаютъ искровой промежутокъ проводящимъ.

Правильность дѣйствія искрового разрядника достигается еще и другими способами, какъ, напр., продуваніемъ искрового промежутка, помѣщеніемъ его между полюсами электромагнита (то и другое уничтожаетъ сопровождающую искру постоянную дугу), примѣненіемъ цинковаго накопечника (Телефункенъ), наконецъ просто чистой латунныхъ шариковъ и платинированіемъ той части ихъ поверхности, гдѣ проскакиваетъ искра.

Съ той же цѣлью, повысить искровой потенциалъ, а также уменьшить и сопротивленіе искры, Фессенденъ пользуется искровымъ разрядомъ подъ давленіемъ въ нѣсколько атмосферъ, при чемъ искра у него проскакиваетъ между остриемъ стержня и плоскимъ дномъ металлическаго ящика. Сравнивая дальность дѣйствія своего отправителя при различномъ давленіи воздуха, въ которомъ совершается искровой разрядъ, Фессенденъ не могъ

<sup>1)</sup> Въ текущей литературѣ не установилось еще опредѣленной номенклатуры для отдѣльныхъ частей цѣпи высокаго напряженія. Попытки къ этому уже дѣлаются нѣкоторыми авторами (напр. Мазотто и др.), пока же разныя части ея слогомъ и рядомъ называются одними и тѣми же терминами и обратно нѣсколько различныхъ терминовъ служатъ для обозначенія одной и той же части.

<sup>2)</sup> А. Слаби. „Работы по беспроводной телеграфіи“. Переводъ съ нѣмецкаго С. Н. Петрова, стр. 63. 1905.

замѣтить увеличенія дальности съ увеличеніемъ давленія до 3,3 атмосферъ; а затѣмъ дальность дѣйствія стала замѣтно возрастать и при давленіи въ 5,3 атмосферы она увеличилась втрое. Фессенденъ примѣняетъ также погруженіе металлическаго ящика, въ которомъ у него происходитъ искровой разрядъ, въ воду или другую жидкость съ высокой діэлектрической постоянной <sup>1)</sup>).

Съ первыхъ же шаговъ примѣненія искрового разряда къ телеграфированію безъ проводовъ, стали пытаться примѣнять разрядники съ нѣсколькими искровыми промежутками (Риги, Маркони, Тиссо, Лоджъ и др.). Преслѣдовавшаяся при этомъ цѣль заключалась главнымъ образомъ въ полученіи весьма короткихъ волнъ <sup>2)</sup>, которымъ приписывалось увеличеніе дальности дѣйствія. Необходимость примѣненія длинныхъ волнъ выяснилась позже. Разрядники съ многими искровыми промежутками были оставлены послѣ того, какъ Ливдемавъ показалъ, что длина волны зависитъ лишь отъ размѣровъ воздушной сѣти, и что разрядникъ Риги длины волны не мѣняетъ. Упомянемъ здѣсь же интересный разрядникъ съ десятью шаровыми промежутками, который былъ предложенъ А. Тюрпенемъ <sup>3)</sup> для излученія цѣлой гаммы волнъ различной длины. Такой, названный имъ монохроматическимъ, разрядникъ долженъ былъ примѣняться на станціяхъ многократнаго телеграфированія, для одновременной передачи на равнонастроенныя приемныя станціи.

Дальнѣйшее изученіе роли искры, какъ спускового механизма въ колебательныхъ цѣпяхъ отправительныхъ станцій, выдвинуло на первый планъ вопросъ объ уменьшеніи сопротивленія искры, какъ главной причины затуханія (вреднаго) колеблющейся цѣпи. Стремленіе уменьшить сопротивленіе искры привело Брауна опять къ искровому разряднику со многими искровыми промежутками, но построенными на началѣ дробленія большой искры на рядъ равныхъ малыхъ искръ, что даетъ возможность получить тотъ же искровой потенциалъ при значительно меньшемъ общемъ сопротивленіи искры (черт. 2). <sup>4)</sup> Для уравниванія распредѣленія потенциала параллельно искровымъ промежуткамъ онъ включаетъ емкость. Такими искровыми разрядниками съ цинковыми наконечниками снабжаетъ свои станціи фирма «Телефункенъ». Цинкъ по сравненію съ обычно употреблявшейся латуныю

<sup>1)</sup> Мавотто, 1. с., р. 128, а также Ванъ-Дамъ, 1. с., р. 130—131

<sup>2)</sup> Въ своихъ первоначальныхъ опытахъ Маркони получалъ съ разрядникомъ Риги 25.107 полныхъ колебаній въ секунду (см. Ф. Браунъ, „Drahtlose Telegraphie durch Wasser und Luft“, р. 59, 1901). Въ разрядникъ Лоджа длину волны считали равной  $1\frac{1}{2}$  діаметрамъ его средняго шарика (см. Коллинсъ 1. с., р. 59). Такими сравнительно небольшими длинами волнъ можно объяснить первоначальныя попытки того же Маркони и другихъ примѣнять въ практикѣ искровой телеграфіи отраженіе электромагнитныхъ лучей помощью параболическихъ зеркалъ.

<sup>3)</sup> Тюрпентъ. „Les applications pratiques des ondes électriques“. р. 186, 1902.

<sup>4)</sup> Слѣдующій расчетъ иллюстрируетъ сказанное: Искра въ 10 мм. проскакиваетъ при напряженіи 30,000 вольтъ; тѣ же 30,000 вольтъ получаются при послѣдовательномъ включеніи трехъ искръ по 2,5 мм. каждая; такъ какъ каждая такая искра требуетъ для своего проскакиванія 10,000 вольтъ; сопротивленія большой искры, при емкости въ 100 снт. будетъ около 15 омъ, а трехъ малыхъ, всего  $3 \cdot 9,2 = 0,6$  омъ. Чѣмъ большая искра замѣняется малыми, тѣмъ соотношеніе получается выгоднѣе. (См. А. Слаби, названное сочиненіе, стр. 61).



оказался болѣе благопріятнымъ въ смыслѣ уменьшенія сопротивленія искры <sup>1)</sup>.

8) Назрѣвшій въ настоящее время вопросъ о примѣненіи въ практикѣ синтоновой безпроводной телеграфіи весьма мало затухающихъ колебаній пытаются разрѣшить между прочимъ примѣненіемъ въ роли разрядника не искры, а другихъ явленій. Такъ съ этой цѣлью была Дудделлемъ, а затѣмъ (Симономъ и М. Рейхомъ) примѣнена поющая вольтова дуга <sup>2)</sup>. Существенное достоинство полученія почти незатухающихъ колебаній парализуется здѣсь не менѣе существенными недостатками, главный изъ которыхъ—малое количество энергіи, которое можетъ быть пущено въ ходъ этимъ разрядникомъ (Кампосъ). Невозможность пока получить надлежащую быстроту колебаній затрудняетъ изученіе этого разрядника <sup>3)</sup>. Съ этой же цѣлью предложена ртутная лампа П. Куперъ Юитта <sup>4)</sup>. Работая только частью кривой тока, она мѣняетъ періодъ колебаній, т. е. дѣйствуетъ не только, какъ разрядникъ, но и какъ прерыватель. Впрочемъ изъ опытовъ Симона и Рейха возникаетъ еще вопросъ, дѣйствительно ли здѣсь получаются незатухающія колебанія <sup>5)</sup>.

Вообще вопросъ о замѣнѣ искрового разрядника другими совершенно новый и еще мало обследованный. Хотя недостатокъ большого сопротивленія искрового промежутка заставитъ такъ или иначе его разрѣшить <sup>6)</sup>.

8) Въ качествѣ колебателей или вибраторовъ нынѣ примѣняется, какъ замкнутая (напр. Маркони, Телефункенъ), такъ и открытая, цѣпи колебаній. Соединеніе замкнутой цѣпи колебаній съ отправителемъ или воздушной сѣтью примѣняется и непосредственное—связь электрическая (напр. Телефункенъ) и трансформаторное—связь индуктивная (напр. Маркони).

Вопросъ о непосредственномъ возбужденіи особенно хорошо разработавъ <sup>7)</sup> въ системѣ Телефункена, которая кажется окончательно отказалась отъ присоединенія воздушной цѣпи черезъ трансформаторъ <sup>8)</sup>.

9) *Отправители* нынѣ представляютъ сложную воздушную сѣть большой поверхности по преимуществу пирамидальной или зонтичной формы,

<sup>1)</sup> В. К. Л. Ж. Р. Ф. О. 38 (2), р. 21. 1906.

<sup>2)</sup> Мазотто, I. с. р. 304; Ценнекъ, I. с. р. 858.

<sup>3)</sup> Наибольшая достигнутая Вергеймъ-Соломоновомъ частота около  $9 \times 10^5$  въ секунду (Ценнекъ, I. с. р. 858).

<sup>4)</sup> См. Мазотто, р. 306, Ценнекъ, р. 858 и Коллинсъ, р. 125—126.

<sup>5)</sup> Ценнекъ, р. 987.

<sup>6)</sup> Е. Гюарини, въ своихъ брюссельскихъ опытахъ обходился совершенно безъ искрового или какого-либо другого разрядника большой частоты, применяя переменный токъ низкой частоты и высокаго потенциала. Въ дальнѣйшихъ своихъ опытахъ Гюарини перешелъ къ обычному искровому разряднику съ двумя шариками. (Стр. 171—174 в *Mazotto*, стр. 298).

<sup>7)</sup> Коллинсъ, А. Слаби, назван. сочин. вообще и въ частности, стр. 51—52.

<sup>8)</sup> Такъ наз. коэффиціентъ связи  $\tau = \frac{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}}{\frac{1}{\lambda_0}}$ , гдѣ  $\lambda_0$ —основная волна замкнутой контура и воздушной сѣти, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  большая и меньшая волны, появившіяся (см. Ж. Р. Ф.-Х. О. Физич. Отд. (2), р. 100. 1906) въ отправителѣ послѣ присоединенія воздушной сѣти къ замкнутой цѣпи—колебаній достигая въ новѣйшихъ установкахъ телефункенъ около 10.



подымаемую на высоту нѣсколькихъ десятковъ метровъ помощью особыхъ мачтъ—башень, представляющихъ изъ себя громадныя сооруженія. Число этихъ мачтъ въ настоящее время даже для весьма мощныхъ станцій пытаются уменьшить до одной и употреблять ее наравнѣ съ воздушной сѣтью, въ качествѣ отправителя, для чего она ставится на изолирующій (мраморный) пьедесталь (Телефункент).

10) Чтобъ закончить обзоръ передающей станціи, намъ остается лишь сказать нѣсколько словъ о соединеніи отправителя съ землею, замѣняемомъ иногда такъ называемымъ «противовѣсомъ». Вопросъ о сравнительныхъ достоинствахъ и недостаткахъ «земли» и противовѣса окончательно не рѣшенъ. Хорошее «земляное сообщеніе» принимается пока во всѣхъ системахъ за исключеніемъ Телефункена, гдѣ за послѣднее время, кажется, окончательно восторжествовалъ Брауновскій противовѣсъ, хотя еще недавно профессоръ Слаби <sup>1)</sup> категорически заявилъ, что соединеніе съ землею при всякихъ условіяхъ имѣетъ преимущество передъ замѣняющей это соединеніе проволокой. Крупное достоинство противовѣса—это независимость передающей станціи отъ качества почвы.

### III. Приемная станція.

11) Воздушная сѣть при приѣмѣ та же, что и при передачѣ. Различныя, обыкновенно автоматическія, приспособленія переключаютъ воздушную сѣть съ приѣма на передачу при нажатіи передающаго ключа; одновременно съ этимъ происходитъ автоматическая же блокировка приборовъ и схемы приемной станціи отъ вреднаго дѣйствія сильныхъ токовъ и напряженій передающей.

12) Основнымъ приборомъ приемной станціи является «указатель (индикаторъ) электромагнитныхъ волнъ». Въ настоящее время существуетъ весьма много этихъ указателей, построенныхъ на самыхъ разнообразныхъ принципахъ.

Въ практикѣ телеграфированія безъ проводовъ съ самаго начала было съ этой цѣлью примѣнено свойство несовершенныхъ контактовъ измѣнять свое сопротивленіе подъ дѣйствіями электромагнитныхъ волнъ (трубка Бранли), и построенные на этомъ принципѣ приборы, названные Лоджемъ *кохерерами* <sup>2)</sup>, получили огромное распространеніе. Въ послѣднее время появился рядъ волноуказателей, основанныхъ на другихъ принципахъ; о нихъ сказано ниже.

Въ русской терминологіи обычно называютъ *кохерерами* волноуказатели, основанные на свойствахъ несовершенныхъ контактовъ. Всѣ же остальные обозначаются общимъ именемъ—*детекторовъ*.

13) Волноуказателей, относящихся къ классу кохереровъ, существуетъ

<sup>1)</sup> Наз. соч., стр. 12.

<sup>2)</sup> Название собственно неудачное, такъ какъ заключаетъ въ себѣ намекъ на происходящіе въ приборѣ процессы, въ сущности неизвѣстные. Тоже надо сказать и о нѣмецкомъ терминѣ «Fritter». Название «радіокондукторъ», предложенное Бранли, въ практику не вошло, хотя не имѣетъ недостатка Лоджевскаго термина.

весьма много, хотя въ практику вошли изъ нихъ въ концѣ концовъ весьма немногіе. Ихъ обыкновенно подраздѣляютъ на четыре разряда.

а) *Собственно кохеры*: подѣ дѣйствіемъ волнъ сопротивление падаетъ, и первоначальное состояніе возвращается подѣ дѣйствіемъ какой-либо ввѣшной силы.

б) *Самодокохерирующіеся кохеры*; подѣ дѣйствіемъ волнъ ихъ сопротивление падаетъ и само возвращается къ первоначальной величинѣ, какъ только дѣйствіе волнъ прекращается.

в) *Антикохеры*; подѣ дѣйствіемъ волнъ сопротивление увеличивается и въ первоначальное состояніе возвращается подѣ дѣйствіемъ ввѣшной силы.

г) *Самодокохерирующіеся антикохеры*; подѣ дѣйствіемъ волнъ сопротивление увеличивается и само собой возвращается къ первоначальному значенію, какъ только дѣйствіе ихъ прекращается.

14. Изъ всѣхъ приборовъ типа кохеровъ въ практикѣ телеграфирования безъ проводовъ получили примѣненіе только приборы первой категоріи, т. е. собственно кохеры. Самодокохерирующіеся кохеры пробуютъ примѣнять при телефонированіи безъ проводовъ помощью электромагнитныхъ волнъ.

Декохерированіе кохеровъ можетъ быть произведено различными способами: нагрѣваніемъ, механическими ударами и даже дѣйствіями магнитнаго поля (Тиссо). На практикѣ это производится обычно легкими ударами молоточка *ударника*, дѣйствующаго отъ общей батареи пріемной станціи. Токъ этой батареи замыкается лишь при дѣйствіи волнъ на кохеръ, такъ что ударникъ декохерируетъ кохеръ сейчасъ же за его кохерированіемъ, и кохеръ такимъ образомъ можетъ слѣдить за достаточно быстрой передачей.

Главный недостатокъ кохеровъ—недостаточная чувствительность и непостоянство дѣйствія. Чувствительность кохеровъ увеличивается надлежащимъ подборомъ вещества порошка и увеличеніемъ давленія его, которое нынѣ обычно производится вращеніемъ кохера вокругъ его оси, при чемъ порошокъ помѣщается въ разныхъ сѣченіяхъ клиновидной щели между электродами. Все же кохеры въ сотни разъ менѣе чувствительны по сравненію съ новѣйшими детекторами <sup>1)</sup>. Достигнуть большей правильности дѣйствія кохера пытались различными способами. Нынѣ всѣ трубки дѣлаются съ выкачаннымъ воздухомъ. Неправильность дѣйствія кохера является самымъ существеннымъ его недостаткомъ, который, на ряду съ другими, въ будущемъ заставитъ совершенно отъ него отказаться.

Есть у кохера и другіе, не менѣе существенные недостатки: Являясь приборомъ, отвѣчающимъ на напряженіе, кохеръ при длинныхъ волнахъ, которыя въ послѣднее время являются обычными въ телеграфіи безъ проводовъ, требуетъ значительнаго увеличенія энергіи передающей станціи. Кохеръ слишкомъ подверженъ дѣйствію атмосфернаго электричества; малопрактиченъ въ обращеніи и т. д. Существенное на первый взглядъ

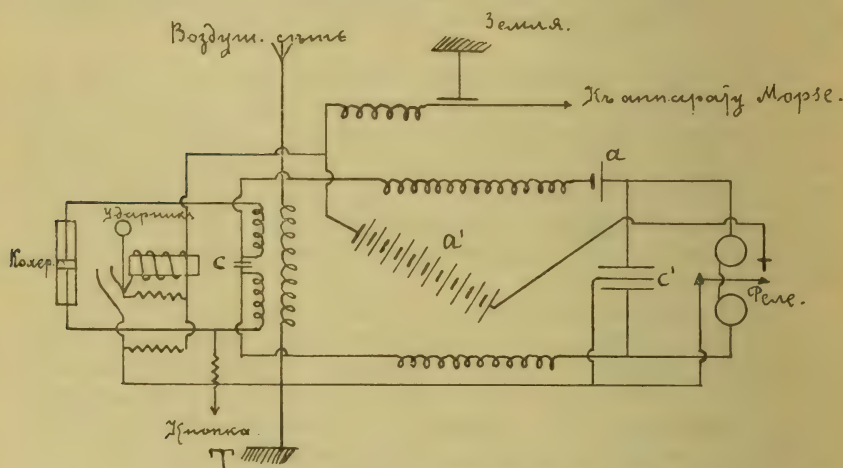
<sup>1)</sup> Сравнительную табличку чувствительности разнаго типа волноуказателей см. напр. у Ванъ-Дама, стр. 79. Изъ нея видно, что напр. жидкій «барреттеръ» Фессендена въ 571 разъ чувствительнѣе обыкновеннаго Марконіевского кохера съ никелевымъ порошкомъ.

достоинство кохерера, допускающаго приемы депешъ на ленту аппарата Морзе, во-первыхъ, уже перестаетъ быть его исключительнымъ преимуществомъ, а во-вторыхъ лента сильнѣе чувствуетъ всѣ постороннія вліянія, чѣмъ телефонъ.

Въ настоящее время кохереръ надо отнести къ числу отживающихъ свой вѣкъ приборовъ, хотя двѣ изъ наиболѣе распространенныхъ системъ, Маркони и Телефункенъ, еще пользуются имъ въ своихъ станціяхъ наравнѣ съ детекторами.

Схемы приемныхъ станцій съ кохерерными приемниками видна на чертѣ 3; она весьма сложна.

15) Изъ многочисленныхъ уже въ настоящее время разнаго рода детекторовъ, реализующихъ вліяніе электромагнитныхъ волнъ, на различные физическіе и химическіе процессы, укажемъ лишь нѣкоторые, получившіе наибольшее распространеніе въ главнѣйшихъ системахъ.



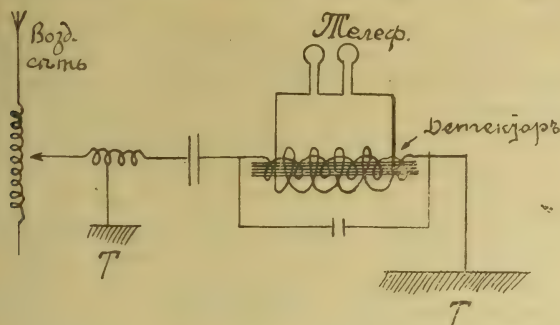
Черт. 3.  
Приемная станція Телефункенъ.

Первое мѣсто въ нихъ нынѣ занимаетъ безспорно такъ называемый «магнитный детекторъ» Маркони, на который онъ взялъ патентъ еще въ 1902 году. Въ основу его положены быстрыя измѣненія подѣйствіемъ электромагнитныхъ волнъ, въ ходѣ кругового магнитнаго процесса которому подвергають сердечникъ изъ мягкаго желѣза. Измѣненія эти сказываются болѣе или менѣе продолжительнымъ, въ зависимости отъ длительности дѣйствія волнъ, трескомъ въ телефонѣ, включенномъ во вторичную обмотку спеціальнаго трансформатора, первичная обмотка котораго намотана на вышеназванный сердечникъ и соединена однимъ концомъ съ воздушной сѣтью, а другимъ — съ землей: Круговой магнитный процессъ въ новѣйшихъ конструкціяхъ прибора получается въ сердечникѣ путемъ

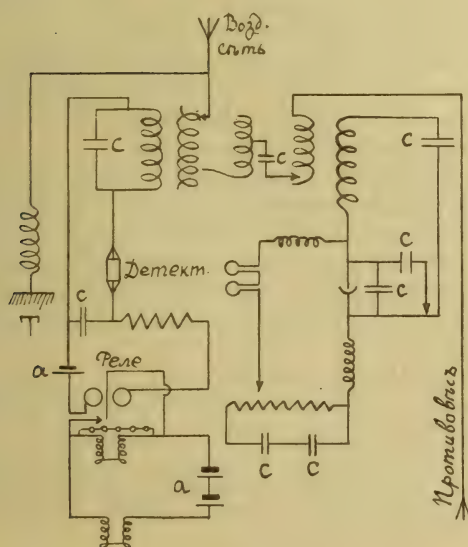


непрерывнаго протягиванія его, помощью особаго часового механизма, въ полѣ постояннаго магнита, установленнаго надъ трансформаторомъ.

Пріемникъ этотъ въ десятки разъ чувствительнѣе кохера, постояненъ въ дѣйствіи, весьма простъ въ обращеніи, поразительно упрощаетъ всю тріемную станцію и т. д. Въ новѣйшихъ установкахъ Маркови на значительныя разстоянія, работающихъ большими длинами волнъ, примѣняется



Черт. 4.  
Пріемная станція Маркови.



Черт. 5.  
Пріемная станція Телефункенъ.

исключительно детекторъ. По имѣющимся частнымъ свѣдѣніямъ, Маркови придѣлалъ къ своему детектору записывающее приспособленіе.

На чертежѣ 4 приведена новѣйшая схема включенія детектора на пріемной станціи (магнитъ на чертежѣ не указанъ).

16) Нѣсколько весьма остроумныхъ детекторовъ изобрѣтено Фессенденомъ<sup>1)</sup>. Въ своемъ магнитномъ детекторѣ онъ утилизируетъ магнитное поле, получающееся отъ приходящихъ на пріемную станцію волнъ. Это поле заставляетъ вращаться особый указатель. Въ послѣдней конструкціи этого рода детекторовъ Фессенденъ пользуется этимъ вращеніемъ для измѣненія сопротивленія несовершеннаго контакта, въ цѣпь котораго включенъ телефонъ.

Весьма остроумны и чувствительны пріемники Фесседена, основанные на измѣненіи сопротивленія участка пріемной цѣпи, подѣ дѣйствіемъ приходящаго колебательнаго тока. Такихъ детекторовъ, названныхъ Фессенденомъ «барреттерами», у него два рода: съ проволокой и съ жидкостью.

Суть устройства «барреттера съ проволокой» заключается въ слѣдующемъ: платиновая проволока, діаметромъ 0,00152 мм.<sup>2)</sup>, одѣта слоемъ серебра, объемъ котораго въ семь разъ меньше объема платины. При равной проводимости серебра и платины, серебрянный слой будетъ быстро нагреваться при прохожденіи черезъ приборъ волнъ и станетъ быстро охлаждаться при ихъ прекращеніи. Преимущество этого детектора по сравненію съ кохереромъ заключается въ возможности достигнуть значительно большей быстроты телеграфированія (60 словъ въ секунду), примѣнять медленныя колебанія сравнительно низкаго напряженія, такъ какъ этотъ приборъ утилизируетъ тепловое дѣйствіе тока. Чувствительность его превосходитъ чувствительность Марконіевскаго пріемника.

Замѣнивъ въ послѣднее время проволоку весьма тонкимъ слоемъ жидкости, Фессенденъ получилъ весьма чувствительный «барреттеръ съ жидкостью», чувствительность котораго въ 50 разъ больше перваго, кромѣ того онъ не подверженъ разрушенію отъ атмосферныхъ разрядовъ, что случается иногда съ проволочнымъ барреттеромъ.

17) Къ числу детекторовъ съ жидкостями принадлежитъ и детекторъ (индикаторъ) Шлемилха, утилизируемый системой Телефункенъ. Этотъ детекторъ представляетъ изъ себя въ сущности поляризаціонный элементъ или вольтметръ, электродвижущая сила котораго меньше силы особой батареи, въ цѣпь которой включенъ детекторъ и телефонъ. Подѣ дѣйствіемъ проходящихъ черезъ приборъ волнъ внезапно возрастаетъ сила тока, что и слышно въ телефонъ.

Въ практикѣ эти приборы часто портятся и не отличаются особымъ постоянствомъ дѣйствія. На черт. 5 показана полная, довольно сложная схема включенія этого детектора въ пріемную станцію.

18) Чтобы закончить описаніе детекторовъ, укажу, на «респондеръ» Де-Фореста и Смита, съ которымъ они достигли громаднѣйшей дальности передачи въ 1450 километровъ.

<sup>1)</sup> Хорошее описаніе ихъ можно найти у Ван-Дама, стр. 72 — 76; см. также Каллино, Мазотто и др.

<sup>2)</sup> Чтобы достигнуть такой необычайной тонины онъ поступалъ слѣдующимъ образомъ: онъ бралъ серебрянную проволоку діам. въ 2,5 мм. съ платиновымъ сердечникомъ въ 0,075 мм. и вытягивалъ ее до тѣхъ поръ, пока вся система не имѣла діам. въ 0,051 мм., тогда платиновый сердечникъ получалъ приведенные въ текстъ размѣры; затѣмъ составная проволока опускалась въ азотную кислоту, которая растворяла серебро.

Существенная часть прибора состоитъ изъ специальной пасты, составленной изъ довольно крупныхъ зеренъ окиси свинца, смѣшаннаго съ глицериномъ или вазелиномъ, съ нѣсколькими каплями воды или алкоголя. Эта паста помѣщается между металлическими электродами, разстояніе между которыми, а значитъ и давленіе на пасту, регулируется винтомъ.

При прохожденіи черезъ приборъ колебательнаго тока сопротивление его внезапно возрастаетъ, и внезапно же падаетъ при его прекращеніи, что и отмѣчается телефонами, включенными въ цѣпь «респондера» и особой мѣстной батареей.

Въ этомъ обзорѣ совершенно опущены вопросы о синтонизаціи станцій, уже значительно практически осуществленной, и о телеграфированіи въ опредѣленномъ направленіи, теоретическая разработка котораго за послѣднее время тоже нѣсколько подвинулась впередъ.

*Д. М. Сокольниковъ.*

### Сжимаемость газовъ.

Главнѣйшія изслѣдованія по сжимаемости газовъ, произведенныя во второй половинѣ прошлаго столѣтія, представляется въ слѣдующемъ видѣ.

Газъ, находящійся при температурѣ гораздо выше критической, сжимается меньше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Б.-М. Если температура газа ближе къ критической, то его сжимаемость при повышеніи давленія сначала больше, потомъ меньше требуемой закономъ Б.-М. Если же газъ находится при температурѣ ниже критической, то его сжимаемость болѣе слѣдуемой по закону Б.-М.

Относительно сжимаемости газовъ при низкихъ давленіяхъ оставалось нѣкоторое сомнѣніе, такъ какъ по Менделѣеву воздухъ отъ 5 мм. до 650 мм. сжимается меньше, чѣмъ слѣдуетъ, напротивъ Амага находить нормальную сжимаемость въ предѣлахъ отъ 0,25 мм. до 12,3 мм. Поэтому Рэлей предпринялъ рядъ работъ, чтобы выяснить этотъ вопросъ. Первая работа <sup>1)</sup> касалась сжимаемости газовъ при весьма низкихъ давленіяхъ отъ 1,5 мм. до 0,01 мм. Оказалось, что азотъ, водородъ, кислородъ при такомъ разряженіи удовлетворяють закону Б.-М. Рэлей пользовался чрезвычайно чувствительнымъ манометромъ, позволявшимъ довести точность провѣрки закона Б.-М. до  $\frac{1}{2000}$  мм. Манометръ этотъ состоялъ изъ U-образнаго сосуда со впаянными сверху остріями; наклоняя приборъ, приводили ртуть въ соприкосновеніе съ остріями; разность уровней ртути измѣрялась помощью зеркала и шкалы. Затѣмъ Рэлей <sup>2)</sup> изслѣдовалъ сжимаемость газовъ между 75 мм. и 150 мм.

Для воздуха и водорода было констатировано очень большое согласіе съ закономъ Б.-М., для кислорода согласіе оказалось гораздо меньше, хотя отклоненіе было только  $\frac{1}{4000}$ . Быть можетъ, это отклоненіе можно объяснить

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh. Zft. f. ph. Ch. 37, p. 713. 1901.

<sup>2)</sup> Lord Rayleigh, ibid. 41, p. 71. 1902.



какимъ-нибудь взаимодействіемъ между газомъ и ртутью. Для аргона отклоненія также малы, но выше ошибокъ наблюденій.

Третья работа <sup>1)</sup> относилась къ давленіямъ между 1 атм. и  $1\frac{1}{2}$  атм. Здѣсь уже оказались замѣтныя уклоненія отъ закона Б.-М., именно: кислородъ, азотъ, окись углерода, воздухъ, углекислый газъ сжимаются больше, чѣмъ слѣдуетъ (при  $13^\circ$ ), водородъ же меньше:

Кислородъ.	Водородъ.	Азотъ.	Воздухъ.	Углекисл. газъ.
B = 1,00038	0,99974	1,00015	1,00023	1,00279

гдѣ  $B = \frac{pv \text{ при } 1/2 \text{ атм.}}{pv \text{ при } 1 \text{ атм.}}$ . Пользуясь данными своихъ опытовъ, лордъ Рэлей опредѣлялъ, кромѣ того, молекулярные вѣса газовъ.

Шаппюи <sup>2)</sup> при продолженіи своихъ классическихкихъ опытовъ съ газовыми термометрами сравнивалъ показанія газовыхъ термометровъ при постоянномъ давленіи и при постоянномъ объемѣ съ тщательно изученными ртутными термометрами. Газъ вводился въ резервуаръ изъ иридовой платины, соединенный капиллярной трубкой съ употреблявшимся уже въ прежнихъ работахъ манометромъ, который представляетъ изъ себя соединеніе манометра съ барометромъ <sup>3)</sup>. Объемъ вреднаго пространства былъ ничтожно малъ. Шаппюи нашелъ:

$$\text{Водородъ} \dots \left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_0 = + 0,000762. \left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_{100} = + 0,000797.$$

$$\text{Азотъ} \dots \dots \left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_0 = - 0,000571. \left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_{100} = + 0,000347.$$

Сжимаемость углекислаго газа можно выразить формулой:  $V_T = a + bP^{-1}$ , гдѣ  $V_T$  — объемъ при температурѣ  $T$ ,  $P$  — давленіе,  $a$  и  $b$  — постоянныя, причемъ  $a$  отрицательно и измѣняется съ температурой отъ — 0,010747 до — 0,004528. Слѣдовательно, азотъ при  $100^\circ$  и водородъ сжимаются менѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Б.-М., азотъ же при  $0^\circ$  и углекислый газъ — болѣе.

Жакеро и Шейеръ <sup>4)</sup> опредѣляли сжимаемость газовъ при  $0^\circ$  и въ предѣлахъ давленій 800 мм.—400 мм., съ цѣлью опредѣлить молекулярные вѣса по способу «предѣльныхъ плотностей» <sup>5)</sup>. Пользуясь формулой:

$$1 - \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} = a (P_1 - P_0), \text{ они нашли для } a:$$

Водородъ.	Кислородъ.	Окись азота.	Амміакъ.
— 0,00052	+ 0,00097	+ 0,00117	+ 0,01527.

Такимъ образомъ, водородъ сжимается меньше, остальные же газы больше требуемаго закономъ Б.-М., что согласуется съ предыдущими опытами.

Бестельмейеръ и Валентинеръ изучали сжимаемость азота при температурѣ жидкаго воздуха, пользуясь газовымъ термометромъ. Шаръ, наполняемый

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh. Zft. pf. h. Ch. 52, p. 705. 1905.

<sup>2)</sup> Chappuis. Bureau int. des P. et M. 13. Journ. de Phys. 3, p. 833. 1904.

<sup>3)</sup> См. О. Хвольсонъ, Курсъ Физики, 2-е изд., т. III, стр. 22.

<sup>4)</sup> Jaquero et Scheuer, C. R. 140, p 1384. 1905.

<sup>5)</sup> См. D. Berthelot. C. R. 126, p. 954. 1898.

азотомъ, соединялся посредствомъ капиллярной трубки съ вертикальной измѣрительной трубкой. Нижній конецъ этой послѣдней соединяется при помощи каучуковой трубки съ другой трубкой, которая можетъ подыматься и опускаться. Въ нижній конецъ измѣрительной трубки можно было впускать газъ помощью насоса Шпренгеля. Шаръ погружается или въ сосудъ съ тающимъ льдомъ, или въ Дьюаровскій сосудъ съ жидкимъ воздухомъ. При опытахъ количество азота въ термометрѣ измѣнялось въ небольшихъ предѣлахъ. Давленіе мѣнялось между 15,8 см. и 132,4 см. ртути. Опыты произведены не со всей достижимой точностью. Изъ полученныхъ данныхъ вычислялась плотность  $\lambda$ , а затѣмъ величина  $\frac{p \cdot \lambda}{\lambda} = p \cdot \lambda$ . Откладывая эту величину по оси ординатъ, а по оси абсциссъ — давленія, авторы нашли эмпирическую формулу:

$$p \cdot \lambda = 0,2774 \cdot T - (0,03202 - 0,000253 T) \cdot p,$$

гдѣ  $T$  абс. температура (между  $80,97^\circ$  и  $85,14^\circ$  абс.). Такимъ образомъ,  $p \cdot \lambda$  есть линейная функція отъ  $p$ , причемъ сжимаемость больше требуемой закономъ Б.-М. <sup>1)</sup>.

Итакъ, результаты описанныхъ работъ можно обобщить слѣдующимъ образомъ. При малыхъ давленіяхъ газы строго слѣдуютъ закону Б.-М. Что же касается сжимаемости газовъ въ зависимости отъ температуры, то описанныя работы подтверждаютъ правило, выведенное изъ прежнихъ изслѣдованій.

А. Чилаевъ.

Твердые пленки на поверхности воды и причина ихъ возникновенія <sup>2)</sup>.

За послѣдніе сорокъ лѣтъ многіе изслѣдователи занимались поверхностною вязкостью жидкостей. Одна изъ старѣшихъ работъ по этому вопросу принадлежитъ Плато (1873 г.), который полагалъ, что сила сцѣпленія на поверхности жидкости больше, нежели внутри ея; особенно велика оказалась она у раствора сапона.

Меткальфъ прежде всего обращаетъ вниманіе на необходимость различать поверхности чистыхъ жидкостей, поверхности растворовъ и загрязненныя поверхности жидкостей. И теорія, и опытъ показываютъ, что у чистыхъ жидкостей внутреннее треніе и поверхностная вязкость не отличаются другъ отъ друга. Въ растворахъ, какъ показалъ Гиббсъ, поверхностное натяженіе зависитъ отъ различія въ концентраціяхъ поверхностнаго и внутренняго слоевъ. Въ растворахъ же сапона, какъ показалъ Марангони, образуется поверхностная пленка, обладающая всѣми свойствами упругихъ твердыхъ тѣлъ. Подобныя пленки получилъ въ 1903 году Рамзденъ, встряхивая растворы протеидъ и подобныхъ веществъ. Шюттъ занялся пленками, образующимися на поверхностяхъ жидкихъ металловъ; наконецъ, Дево (Devaux) въ томъ же году получилъ пленки изъ пептона, пуская каплю раствора на поверхность воды.

<sup>1)</sup> Bestelmeyer und Valentiner, Sitz. d. K. Akad. zu Münch. p. 743. 1903.

<sup>2)</sup> W. V. Metcalf, Zeitschr. für physik. Chemie, 52 (1). 1905.

Надъ пленками, приготовленными по методу Дево, и работаль Меткальфъ. Опытъ показалъ, что свойства пленокъ одинаковы, какъ на дистиллированной, такъ и простой водѣ.

Авторъ пользовался растворами бѣлаго мясного пептона, изготовленія Мерка (плотность сухого пептона — 1,4). Но такъ какъ проф. Зигфридъ нашель, что пептонъ—смѣсь однородныхъ веществъ, то Меткальфъ изслѣдовалъ и пленки завѣдомо химическаго препарата, пепсинъ-фибринъ -  $\alpha$ , формула котораго  $C_{21}H_{34}NO_{6.9}$ ; они оказались по характеру своему совершенно схожими съ пленками пептона.

Изъ опытовъ Меткальфа слѣдуетъ: 1) что пленки моментально расправляются по всей водной поверхности и по сырому стеклу, но не по сухому. 2) Упругость пленки уменьшается съ повышеніемъ температуры. 3) Съ теченіемъ времени пленка становится вообще крѣпче, какова бы ни была плотность раствора; въ данныхъ опыта есть указаніе на то, что крѣпость пленки сначала быстро возрастаетъ, затѣмъ падаетъ до минимума и снова возрастаетъ. Частицы раствора, попавшія на дно, не диффундируютъ, т. что не способствуютъ укрѣпленію пленки 4) Вода свободно испаряется черезъ пленку. 5) Пленка возникаетъ одинаково въ атмосферѣ чистаго водорода, какъ и кислорода, такъ что появленіе ея нельзя объяснить окисленіемъ. 6) Разорванная пленка стремится покрыть свободную поверхность, на которой, однако, возникаетъ новая пленка. 7) Минимальный вѣсъ пленки въ 1 кв. см. около  $4,10^{-7}$  гр., минимальная толщина, на основаніи теоретическихъ соображеній, не вполнѣ отвѣчающихъ дѣйствительности—около  $3,10^{-6}$  мм. 8) Съ увеличеніемъ толщины растетъ и поверхностная вязкость пленки. 9) Съ увеличеніемъ плотности раствора уменьшается его поверхностное натяженіе.

Для объясненія причинъ возникновенія пленокъ авторъ приводитъ 5 гипотезъ, изъ которыхъ только термодинамическій принципъ Гиббса наиболѣе полно объясняетъ всѣ до сихъ поръ извѣстныя явленія въ органическихъ твердыхъ пленкахъ. По этому принципу вещества растворовъ всегда стремятся къ такому химическому перемѣщенію (*Umsetzung*), которое способствовало бы уменьшенію поверхностнаго натяженія. Продукты, вызывающіе это уменьшеніе, скопляются у поверхности. Если они хотя немного растворимы, то образованіе пленки зависитъ отъ двухъ факторовъ: химической реакціи и растворимости продукта; первая вызываетъ увеличеніе крѣпости пленки; уменьшеніе же крѣпости, замѣченное во время опытовъ, происходитъ отъ растворенія продукта. Далѣе опять выступаетъ дѣйствіе химической реакціи, и пленка крѣпнеть.

Моментальное образованіе пленокъ, приготовляемыхъ по способу Дево, объясняется по Гиббсу тѣмъ, что при паденіи капли на поверхность воды внезапно увеличивается ея собственная поверхность, температура ея падаетъ, а поверхностное натяженіе возрастаетъ.

Упругія твердыя пленки можно получить и иными способами, которые авторъ кратко перечисляетъ. Изслѣдованія пленокъ весьма важны и съ физико-химической точки зрѣнія, и съ физиологической. Въ жизни клѣтокъ энергія поверхностей играетъ немалую роль, и ближайшее знакомство съ физическими и химическими свойствами поверхностныхъ слоевъ внесетъ много новаго въ ученіе о физиологическихъ процессахъ.



## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### Ученіе о характеристикахъ и вольтова дуга.

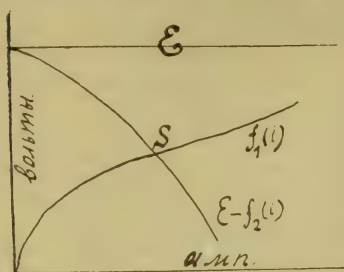
Уже давно извѣстно, что законъ Ома, дающій простѣйшую линейную связь между силой тока и разностью потенциаловъ на концахъ проводника, примѣнимъ во многихъ случаяхъ лишь со значительными ограниченіями, а часто даетъ и совсѣмъ невѣрные результаты. Строго говоря, приложимость закона Ома ограничивается лишь случаемъ металлическаго линейнаго проводника при полномъ постоянствѣ его температуры и неизмѣнности всѣхъ другихъ физическихъ условий. Когда эти условія не выполнены, законъ Ома, вообще говоря, непримѣнимъ, хотя и можетъ въ иныхъ случаяхъ дать приблизительно вѣрные результаты. Какъ примѣры явленій, къ которымъ законъ Ома совершенно непримѣнимъ, можно указать: на проводимость угольной нити въ лампочкѣ накаливанія, проводимость металлическихъ солей, всѣ случаи проводимости газовъ и т. п. Во всѣхъ этихъ случаяхъ напряженіе на концахъ проводника есть болѣе или менѣе сложная (во всякомъ случаѣ не линейная) функція силы тока. Современное состояніе нашихъ знаній не даетъ возможности выразить большинство этихъ функцій аналитически, а потому приходится прибѣгнуть къ графическому методу.

Этотъ методъ развить былъ подробно Кауфманомъ и получилъ особенное значеніе послѣ работъ Симона надъ вольтовой дугой, которому впервые удалось перейти отъ чисто графическихъ построеній къ приближеннымъ аналитическимъ выраженіямъ.

Если мы эмпирически изслѣдуемъ зависимость между напряженіемъ и силой тока въ какомъ либо проводникѣ и построимъ кривую, выражающую эту зависимость, откладывая на оси абсциссъ силу тока, а на оси ординатъ—напряженіе, то получаемъ кривую, которую Кауфманъ <sup>1)</sup> предложилъ назвать *характеристикой*. Для линейнаго металлическаго проводника характеристика будетъ прямою линіею, проходящею черезъ начало координатъ, и  $tg$  угла между этой прямою и положительнымъ направленіемъ оси абсциссъ будетъ измѣрять сопротивленіе проводника. Въ другихъ случаяхъ получится болѣе или менѣе сложная кривая:  $e_1 = f_1(i)$ .

<sup>1)</sup> Kaufmann. Ann. d. Phys. 2, p. 158. 1900.

Предположимъ теперь, что въ цѣпь источника тока съ напряженіемъ  $E$  включены послѣдовательно два проводника съ характеристиками  $e_1 = f_1(i)$  и  $e_2 = f_2(i)$ . Ясно, что  $E = e_1 + e_2 = f_1(i) + f_2(i)$ , а отсюда слѣдуетъ, что сила тока, проходящаго по двумъ указаннымъ, послѣдовательно соединеннымъ проводникамъ, опредѣлится графически изъ абсциссы точки  $S$  пересѣченія кривыхъ :  $f_1(i)$  и  $E - f_2(i)$  (черт. 1). Практически важенъ



Черт. 1.

случай, когда второй проводникъ есть балластное сопротивление; тогда кривая  $E - f_2(i)$  становится прямой, задача о нахожденіи величины проходящаго черезъ систему тока рѣшается графически весьма просто. Достаточно для этого изъ точки  $E$  оси ординатъ провести прямую, составляющую съ отрицательнымъ направлениемъ оси абсциссъ уголъ  $\alpha$ , такъ чтобы  $\operatorname{tg} \alpha = R$  — величинѣ балластнаго сопротивления. Тогда ордината точки  $S$  дастъ искомую величину силы тока.

Является вопросъ, всякое ли рѣшеніе задачи будетъ удовлетворительно? Не получатся ли такія точки пересѣченія обѣихъ характеристикъ, которымъ не будутъ представлять устойчиваго равновѣсія? Назовемъ самоиндукцію цѣпи черезъ  $L$ .

Тогда  $E - f_1(i) - f_2(i) = L \frac{di}{dt}$ . Пусть  $i$  получило приращеніе  $\pi$ , такъ что  $i = i_0 + \pi$ . Тогда  $E - f_1(i_0) - \frac{df_1}{di} \pi - f_2(i_0) - \frac{df_2}{di} \pi =$

$$= L \left( \frac{di_0}{dt} + \frac{d\pi}{dt} \right),$$

а отсюда  $L \frac{d\pi}{dt} + \pi \left( \frac{df_1}{di} + \frac{df_2}{di} \right) = 0$ .

Рѣшая это уравненіе, найдемъ, что

$$\pi = \pi_0 e^{-\frac{1}{L} \left( \frac{df_1}{di} + \frac{df_2}{di} \right) t}$$

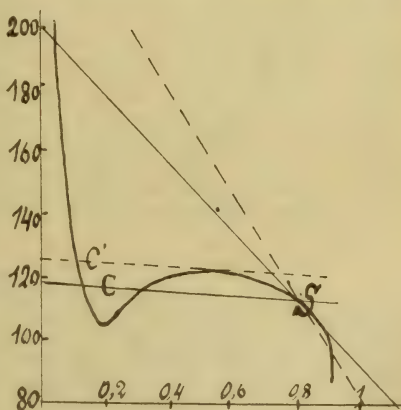
Это даетъ намъ, что устойчивое равновѣсіе получится лишь въ томъ случаѣ, когда  $\frac{df_1}{di} + \frac{df_2}{di} > 0$ ; если  $\frac{df_1}{di} + \frac{df_2}{di} = 0$ , то равновѣсіе будетъ безразличное, и при  $\frac{df_1}{di} + \frac{df_2}{di} < 0$  — неустойчивое.

Обратившись опять къ практически важному случаю, когда  $f_2(i)$  обусловлено балластнымъ сопротивленіемъ, получимъ, что указанныя условія выражаются такъ: при  $R + \frac{df_1}{di} > 0$  — устойчивое равновѣсіе;  $R + \frac{df_1}{di} < 0$  — неустойчивое. Отсюда мы видимъ, что необходимымъ условіемъ для неустойчиваго равновѣсія (но недостаточнымъ) является  $\frac{df_1}{di} < 0$ .

Но  $\frac{df}{di}$  есть угловой коэффициент касательной къ  $f(i)$  въ точкѣ съ ординатой  $i$ , а слѣдовательно, для того, чтобы возможны были мѣста неустойчиваго равновѣсія необходимо, чтобы характеристика  $f(i)$  была *падающей* т. е. чтобы при увеличеніи силы тока напряженіе падало. Если точка пересѣченія прямой, представляющей балластное сопротивление, съ характеристикой окажется въ такомъ мѣстѣ кривой, для котораго выполнено условіе  $R + \frac{df}{di} < 0$ , то наступаетъ быстрое и самопроизвольное измѣненіе силы тока до тѣхъ поръ, пока  $\frac{df}{di}$  въ новой точкѣ не окажется такимъ, чтобы оправдать условіе :  $R + \frac{df}{di} \geq 0$ .

Отсюда ясно, что любая точка характеристики, являющаяся при данномъ  $R$  мѣстомъ неустойчиваго равновѣсія, можетъ при другомъ сопротивленіи  $R_1$  соответствовать вполнѣ устойчивому состоянію.

Съ другой стороны, если при нѣкоторомъ напряженіи  $E$  и сопротивленіи  $R$  условія въ цѣпи устойчивы, то часто достаточно слегка увеличить или уменьшить напряженіе, для того чтобы появилась неустойчивость и связанное съ этимъ быстрое измѣненіе силы тока. Дѣйствительно, измѣненіе напряженія соответствуетъ смѣщенію прямой сопротивления параллельно самой себѣ, а слѣдовательно новому мѣсту пересѣченія между нею и характеристикой. Новое же мѣсто пересѣченія при падающей характеристикѣ можетъ соответствовать такой большой отрицательной величинѣ  $\frac{df}{di}$ , что окажется выполненнымъ условіе неустойчивости. На черт. 2 представленъ подобный случай. Кривая есть характеристика палочки Нернста. Легко видѣть изъ графика, что для питанія такой палочки токомъ въ 0,8 А необходимо обладать р. п. по крайней мѣрѣ 200 В и соответственно большимъ сопротивленіемъ. Въ ту же точку  $S$  характеристики можно было бы попасть и принизшей  $E$ , повысивъ на короткое время напряженіе (это, напр. видно на прямыхъ  $C$  и  $C'$ ). Однако, въ этомъ случаѣ наступаетъ неустойчивое равновѣсіе, токъ быстро увеличивается, и палочка должна перегорѣть. Такое перегораніе палочекъ и наблюдается иногда при случаяхъ хотя бы и короткаго повышенія напряженія въ цѣпи.



Черт. 2.

Нелишнее будетъ здѣсь, кстати, указать простой графическій способ для рѣшенія вопроса объ устойчивости равновѣсія. Вспомнимъ, что балластное сопротивление  $R = \tan \alpha$ , гдѣ  $\alpha$  — уголъ, составляемый прямой  $E - iR$  съ отрицательнымъ направленіемъ оси абсциссы, и что  $\frac{df}{di} = \tan \beta$ ,



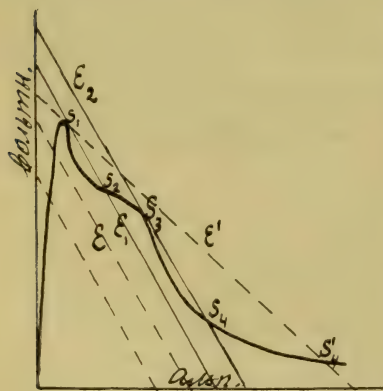
гдѣ  $\beta$  — уголъ, составляемый касательной къ кривой  $f(i)$  въ точкѣ  $i$  съ положительнымъ направлениемъ оси абсциссъ. Для опредѣленія характера равновѣсія важна величина

$$R + \frac{df}{di} = tg\alpha + tg\beta = \frac{\sin(\alpha + \beta)}{\cos\alpha \cos\beta}.$$

По существу дѣла  $\alpha$  лежитъ въ предѣлахъ отъ 0 до  $\frac{\pi}{2}$ , а  $\beta$  можетъ имѣть всѣ значенія отъ 0 до  $\pi$ . Легко убѣдиться, что  $R + \frac{df}{di} < 0$  тогда и только тогда, когда 1)  $\frac{\pi}{2} < \beta \leq \pi$  и 2)  $\alpha + \beta < \pi$ . Эти условія выражаютъ слѣдующее: неустойчивое равновѣсіе наступаетъ въ томъ случаѣ, если 1) характеристика падающая и 2) касательная къ характеристикѣ въ точкѣ  $S$  пересѣкаетъ ось абсциссъ *внутри* угла  $\alpha$ .

Прилагая это правило къ каждому отдѣльному случаю, мы легко можемъ рѣшить вопросъ объ устойчивости равновѣсія. Въ приведенномъ случаѣ палочки Нернста рѣшеніе для точки  $S$  очевидно сразу: при напряженіяхъ до 260 V равновѣсіе обязательно неустойчиво.

Особенно характеренъ случай разряда черезъ газы. Здѣсь характеристика имѣетъ крайне интересную и своеобразную форму (черт. 3). Пред-



Черт. 3.

положимъ, что балластное сопротивление остается постояннымъ, и мы постепенно увеличиваемъ напряжение. Сначала даже относительно большое напряжение ( $E$ ) способно дать лишь незначительной силы токъ. Но когда линия сопротивленийъ, передвигаясь параллельно самой себѣ, окажется касательной къ характеристикѣ, наступаетъ неустойчивое состояніе и токъ чрезвычайно быстро растетъ (точки  $S_1$  и  $S_2$ ). Дальше оказывается еще одинъ такой же разрывъ. Часть характеристики  $S_1 S_3$  соответствуетъ тихому разряду (Glimmstrom), а  $S_3 S_4$  — вольтовой дугѣ. Необходимо, однако, помнить, что упомянутые раз-

рывы получились лишь отъ того, что балластное сопротивление оставалось неизмѣннымъ. Если бы мы его соответственнымъ образомъ измѣняли, то быстрыхъ скачковъ можно было бы совершенно избѣгнуть. Нельзя не замѣтить, что между характеристиками газа и палочки Нернста есть значительное сходство. Разборомъ этого сходства занялся Кауфманъ<sup>1)</sup> и напелъ, что цѣлый рядъ особенностей, наблюдаемыхъ при прохожденіи тока черезъ газы, замѣчаются и въ палочкѣ Нернста. Самымъ характернымъ для газовъ является ихъ способность давать при извѣстныхъ условіяхъ прерывистый разрядъ. Совершенно подобное же Кауфманъ наблюдалъ для Нернстовой

<sup>1)</sup> W. Kaufmann. Götting. Nachrichten. 1. 1901.

палочки. Впрочемъ, здѣсь не мѣсто входить въ подробный разборъ этихъ опытовъ.

Все, что до сихъ поръ сказано о видѣ характеристикъ, вѣрно только до известной степени. Дѣло въ томъ, что характеристики получаются въ каждомъ случаѣ изъ опыта, условія котораго имѣютъ весьма большое значеніе. Кривыя вышеприведенныхъ диаграммъ получены такъ, что проводникъ успѣвалъ вполне приспособиться къ проходящему черезъ него току т. е. условія измѣнялись чрезвычайно медленно. Полученныя такимъ путемъ характеристики можно назвать *статическими*. При изслѣдованіи тѣхъ же проводниковъ въ быстро измѣняющихся условіяхъ получились бы кривыя совершенно иного вида—*динамическія*. Въ проводникѣ, строго повинующемся закону Ома, статическая и динамическая характеристики всѣ слились бы въ одну прямую линію. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда законъ Ома не соблюдается, величина напряженія оказывается функціей не только силы тока, но и скорости ея измѣненія :  $e = f(i, \frac{di}{dt})$ , а слѣдовательно, кромѣ статической имѣется еще безконечное множество динамическихъ характеристикъ, каждая изъ которыхъ соотвѣтствуетъ своему особому закону измѣненія силы тока и совершенно не походитъ на статическую.

Однако, къ каждой изъ динамическихъ характеристикъ приложимы всѣ вышеприведенныя формулы, хотя онѣ и пріобрѣтаютъ нѣсколько иной смыслъ.

Статическая характеристика вольтовой дуги выражается достаточно хорошо формулой :  $e = a + \frac{b}{i}$ , гдѣ  $a$  и  $b$  — постоянныя,  $i$  — сила тока и  $e$  — напряженіе. Это уравненіе выражаетъ собою вѣтвь гиперболы, для которой ось ординатъ и прямая, параллельная оси абсциссъ, служатъ асимптотами. Оно провѣрено для токовъ отъ 2 до прибол. 40  $A$  и выше; часть же, соотвѣтствующую токамъ меньше 2  $A$ , приходится пока экстраполировать. Изслѣдованіе ея сопряжено съ большими трудностями, т. какъ, согласно вышеизложенному, для полученія устойчиваго равновѣсія на быстро поднимающейся вѣтви гиперболы необходимо располагать весьма высокими напряженіями и соотвѣтственно большими сопротивленіями. Такое изслѣдованіе въ настоящее время производится. Однако, для насъ эта часть кривой пока не особенно важна и въ дальнѣйшихъ разсужденіяхъ она особой роли играть не будетъ.

Согласно ряду произведенныхъ въ послѣднее время работъ В. Ф. Миткевича,<sup>1)</sup> Штарка<sup>2)</sup> и Дж. Дж. Томсона<sup>3)</sup> въ явленіи вольтовой дуги главную роль играетъ состояніе катода. Для того, чтобы дуга могла существовать, необходимо поддерживать катодъ въ накалинномъ состояніи, при которомъ онъ способенъ излучать въ достаточномъ количествѣ электроны. И вообще сила тока, проходящаго черезъ дугу, разность потенциаловъ на концахъ углей, а слѣдовательно и сопротивленіе дуги опредѣляются температурой и поверхностью образующагося на катодѣ отрицательнаго кратера.

При устойчивомъ горѣніи дуги должно существовать равновѣсіе между количествомъ теплоты, выдѣляемымъ электрическимъ токомъ, и количествомъ

<sup>1)</sup> Миткевичъ. Ж. Р. Ф. О. 35, р. 507, 597, 675. 1903.

<sup>2)</sup> J. Stark. Ann. d. Phys. 12, р. 673. 1903.

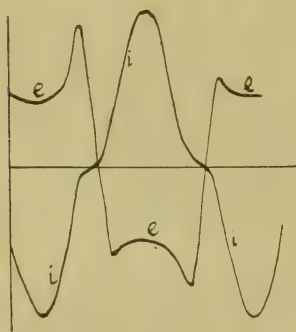
<sup>3)</sup> J. J. Thomson. Conduction of electricity through. Gases. р. 418. 1903.

теплоты, уходящимъ вслѣдствіе теплопроводности углей и окружающей среды. Въ результатѣ этого равновѣсія должны поддерживаться неизмѣнными величины температуры ( $T$ ) и поверхности ( $F$ ) отрицательнаго кратера. Если мы, согласно изслѣдованіямъ Гранквиста <sup>1)</sup>, предположимъ, что наибольшее количество тепла теряется черезъ теплопроводность углей, то, т. какъ главную роль играетъ катодъ, потеря тепла выразится величиною  $WTF$ , гдѣ  $W$  — множитель пропорціональности. Съ другой стороны, количество тепла, выдѣляемаго электрическимъ токомъ, равно  $ei$ . Для равновѣсія должно существовать уравненіе:

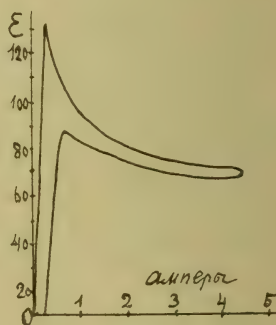
$$ei = WTF.$$

Это уравненіе является основнымъ въ теоріи вольтовой дуги переменнаго тока, предложенной Симономъ <sup>2)</sup>. Далѣе Симонъ предполагаетъ, что извѣстная величина  $TF$  опредѣляетъ вполнѣ сопротивление дуги. Другими словами, еслибы можно было поддерживать неизмѣнными температуру и поверхность отрицательнаго кратера, то характеристика дуги изобразилась бы прямой, проходящей черезъ начало координатъ, наклонъ которой измѣрялъ бы избранную величину  $TF$ . На самомъ дѣлѣ, величина  $TF$  не остается постоянной, а при увеличеніи тока растетъ до тѣхъ поръ, пока потери не скомпенсируютъ увеличившееся выдѣленіе тепла. Это наступитъ, когда окажется  $TF = \frac{ei}{W}$ .

Въ прямомъ углѣ между положительными направленіями осей координатъ ( $e, i$ ), можно представить себѣ расположенными безконечное количество вѣтвей равностороннихъ гиперболъ, асимптотически приближающихся къ осямъ.



Черт. 4.



Черт. 5.

Каждая такая гипербола изображаетъ опредѣленную мощность  $ei$ , поглощаемую какимъ либо проводникомъ. Согласно вышенанписанному уравненію, при заданныхъ величинахъ энергіи  $e, i$ , поглощаемой дугой, и  $T_1 F_1$  устойчивое положеніе, опредѣляющее, отдѣльно  $e_1$  и  $i_1$ , найдется, какъ точка пересѣченія гиперболы  $e_1 i_1$  съ лучемъ  $T_1 F_1$ . Совокупность такихъ точекъ при разныхъ  $ei$  и  $TE$  дастъ статическую характеристику дуги.

<sup>1)</sup> Granqvist. Ges. der. Wissensch. (Upsala). 1903.

<sup>2)</sup> Simon. Phys. Ztschr. 6, p. 297. 1905.



Если отъ безконечно медленнаго измѣненія условій горѣнія дуги перейти къ измѣненію болѣе или менѣе быстрому, то явленія значительно усложняются.

На черт. 4 изображены снятыя при помощи осциллографа кривыя напряженія и тока въ дугѣ переменнаго тока частотою около 50 періодовъ въ секунду. Если на основаніи этой кривой или ей подобныхъ, получаемыхъ при иныхъ условіяхъ, построить  $e$ , какъ функцію  $i$ , то получатся кривыя, типъ которыхъ соотвѣтствуетъ черт. 5 (черт. соотвѣтствуетъ полуперіоду). Это и будетъ одна изъ множества возможныхъ динамическихъ характеристикъ дуги переменнаго тока. Во всѣхъ этихъ характеристикахъ особенно замѣчательно то, что напряженіе при возрастаніи и уменьшеніи силы тока измѣняется по совершенно различнымъ законамъ. Здѣсь сказывается зависимость  $e$  не только отъ  $i$ , но и отъ  $\frac{di}{dt}$ . Динамическія характеристики дуги весьма напоминаютъ по виду кривыя намагниченія желѣза. Тамъ также кривая возрастающаго намагниченія не совпадаетъ съ кривой уменьшающагося намагниченія. Обусловлено это присущимъ желѣзу гистерезисомъ. Такое же названіе Симонъ предложилъ примѣнять для обозначенія свойства дуги, обусловливающаго своеобразный видъ ея динамическихъ характеристикъ. Слово «гистерезисъ» есть только краткое обозначеніе того процесса, который совершается у отрицательнаго кратера дуги при измѣненіи условій ея горѣнія. Согласно вышесказанному напряженіе и сила тока въ дугѣ опредѣляется величиной  $TF$ . Но при болѣе или менѣе быстромъ измѣненіи  $ei$  величина  $TF$  не можетъ мгновенно слѣдовать за нею: этому мѣшаетъ присутствіе въ электродѣ извѣстнаго запаса тепла  $J$ , пропорціональнаго  $TF$  и нѣкоторой величины  $L$ , характерной для каждаго даннаго электрода. Итакъ  $J = LTF$ . При измѣненіи условій горѣнія дуги, очевидно, должна мѣняться величина  $J$ . Величина измѣненія будетъ равна

$$dJ = L d(TF).$$

Итакъ, при быстромъ измѣненіи условій горѣнія, а слѣдовательно, величины мощности  $ei$ , не будетъ уже оправдываться выведенное прежде для статическаго состоянія условіе равновѣсія. Теперь доставляемая токомъ втеченіе времени  $dt$  энергія  $eidt$  должна уравнивать не только потери тепла вслѣдствіе теплопроводности ( $WTF$ ), но и то тепло (положительное или отрицательное), которое идетъ на измѣненіе запаса электрода  $dJ$ . Относя все къ единицѣ времени, получимъ:

$$ei = W(TF) + L \frac{d(TF)}{dt}.$$

Эта общая формула даетъ возможность вывести цѣлый рядъ интересныхъ свойствъ дуги въ измѣняющихся условіяхъ. Остановимся подробнѣе на томъ, что можно вывести изъ общаго уравненія для дуги переменнаго тока. Очевидно, въ общемъ уравненіи уже заключено свойство гистерезиса, но кромѣ того является возможность построить динамическую характеристику дуги для любыхъ заранее данныхъ условій, въ частности для дуги переменнаго тока заданной частоты и закона измѣненія напряженія и тока. Къ сожалѣнію, у насъ еще не имѣется аналитическихъ выраженій для кривыхъ напряженія и тока, а потому приходится рѣшать вопросъ

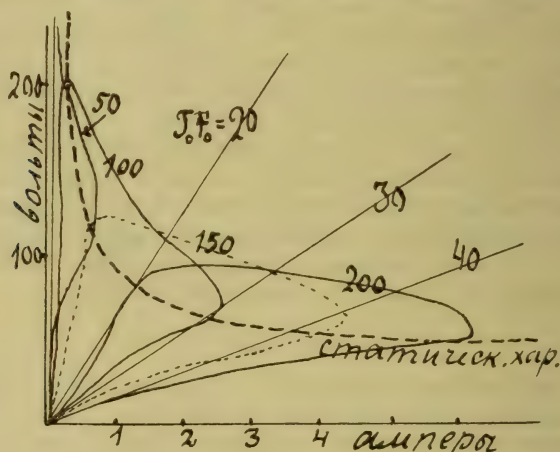
приближенно. Симонъ предлагаетъ въ качествѣ перваго приближенія принимать синусоидальное измѣненіе напряженія и тока. Тогда можно положить:

$$ei = e_0 i_0 \sin^2 \omega t = WTF + L \frac{d(TF)}{dt}$$

Рѣшая это уравненіе получимъ:

$$TF = \frac{T_0 F_0}{2} \left\{ 1 - \frac{\frac{W}{L}}{\sqrt{\left(\frac{W}{L}\right)^2 + 4\omega^2}} \sin(2\omega t + \varphi) \right\} + Ce^{-\frac{W}{L}t}$$

гдѣ  $\omega$  обозначаетъ число періодовъ въ  $2\pi$  секундъ и  $tg\varphi = \frac{W}{2L\omega}$ <sup>1)</sup>. При установившихся условіяхъ послѣдній членъ обращается въ нуль, а потому динамическая характеристика получится, какъ кривая, соединяющая точки пересѣченія гиперболъ мощности  $ei = e_0 i_0 \sin^2 \omega t$  (при различныхъ  $t$ ) съ соответствующимъ каждой изъ нихъ (т. е. тому же самому моменту  $t$ )



Черт. 6.

лучемъ  $TF$ . На черт. 6 представлены динамическія характеристики дуги переменнаго тока при  $\omega = 300$ ,  $\frac{W}{L} = 348$ .

Получены онѣ слѣдующимъ образомъ: если на семью гиперболъ  $ei$  нанести статическую характеристику дуги:  $e = a + \frac{b}{i}$ , то точка пересѣченія

<sup>1)</sup> Собственно говоря, предположеніе синусоидальности напряженія въ дугѣ даже въ первомъ приближеніи недопустимо, т. какъ кривая чрезвычайно рѣзко отклоняется отъ синусоиды. Значительно ближе подходитъ къ истинѣ предложенная Штейнметцемъ формула:  $e = e_0 \sin \omega t (1 + E \cos 2\omega t)$  гдѣ  $E < 1$  [Ch. P. Steinmetz. Theorie und Berechnung der Wechselstromerscheinungen p. 371]. Отсюда при синусоидальномъ токѣ получается:

$$ei = e_0 i_0 \sin^2 \omega t (1 + E \cos 2\omega t) = WTF + L \frac{d(TF)}{dt}$$

каждой гиперболы съ характеристикой дать одну точку на лучѣ  $TF$ , соответствующемъ данной величины  $e_i$ , другая точка котораго есть всегда начало координатъ; такъ получены Симономъ величины  $TF$  для различныхъ  $e_i$  постоянного тока: онъ предполагаетъ далѣе, что при синусоидальномъ переменномъ токтъ каждому  $e_0 i_0$  соответствуетъ тотъ лучъ  $T_0 F_0$ , который бы имѣлъ мѣсто, если бы эти ватты были—постояннаго тока. На черт. 6 даны характеристики для  $e_0 i_0 = 50, 100, 150, 200$  и соотв.  $TF = 10, 20, 30, 40$ .

Легко видѣть, что при увеличеніи тока уменьшаются максимальныя напряжения, достигаемыя втеченіе каждого періода, и одновременно увеличивается гистерезисъ. Это подтверждается на опытѣ при изслѣдованіи динамическихъ характеристикъ, соответствующихъ разнымъ силамъ тока. Точно также находить теоретическое подтвержденіе извѣстный изъ опыта фактъ, что дуга переменнаго тока требуетъ для своего горѣнія тока не слабѣе извѣстнаго предѣла, который тѣмъ больше, чѣмъ больше величина  $\frac{W}{L}$ . Отсюда слѣ-

дуетъ что дугу легче всего получить между плохо проводящими тепло электродами. Далѣе, чрезвычайно характерна зависимость гистерезиса отъ частоты тока. При увеличеніи ея площадь, выражаемая характеристикой, все уменьшается, кривыя все тѣснѣе охватываютъ прямую  $T_0 F_0$  и при  $\omega = \infty$  сливаются съ этой прямой. Слѣдовательно, при очень большой частотѣ величина  $TF$  перестаетъ слѣдовать за измѣненіями силы тока, и дуга ведетъ себя, какъ проводникъ, повинующійся закону Ома.

Для опредѣленія величины сопротивленія дуги примѣнялся, между прочимъ, методъ наложенія слабого переменнаго тока на дугу постоянного тока. При не очень большой частотѣ наложеннаго тока этотъ методъ не можетъ дать вѣрныхъ результатовъ, такъ какъ  $TF$  измѣняется вмѣстѣ съ токомъ, а значитъ и сопротивленіе дуги не остается постояннымъ. Только

Рѣшая это уравненіе, получимъ:

$$TF = \frac{T_0 F_0}{2} \left\{ (1 - \Sigma) \left[ 1 - \frac{\frac{W}{L} \sin(2\omega t + \varphi)}{\sqrt{4\omega^2 + \frac{W^2}{L^2}}} \right] - \Sigma \frac{\cos(4\omega t + \psi)}{\sqrt{16\omega^2 + \frac{W^2}{L^2}}} \right\} + Ce^{-\frac{W}{L}t}$$

гдѣ  $tg\varphi = \frac{W}{2L\omega}$  и  $tg\psi = \frac{W}{4L\omega}$ . Такъ какъ при обычной частотѣ переменнаго

тока величина  $\sqrt{16\omega^2 + \frac{W^2}{L^2}}$  измѣряется тысячами, а  $\cos(4\omega t + \psi)$  не можетъ быть больше единицы, то предпоследнимъ членомъ можно пренебречь и для  $TF$  получается формула:

$$TF = \frac{T_0 F_0}{2} \left[ (1 - \Sigma) \left( 1 - \frac{\frac{W}{L} \sin(2\omega t + \varphi)}{\sqrt{4\omega^2 + \frac{W^2}{L^2}}} \right) \right] + Ce^{-\frac{W}{L}t}$$

отличающаяся отъ формулы Симона лишь коэффициентомъ  $(1 - \Sigma)$ . Это указываетъ, что приведенныя ниже характеристики достаточно близки къ истинѣ съ тѣмъ ограниченіемъ, что всѣ величины  $TF$  должны быть уменьшены. Прим. автора.



при частотѣ наложеннаго тока около 100000 въ сек., какъ показалъ Дуддель <sup>1)</sup>, можно считать сопротивление дуги неизмѣннымъ и, слѣдовательно, лишь при такой частотѣ упомянутый методъ можетъ дать надежные результаты. Согласно съ изложеннымъ это означаетъ, что уже при частотѣ  $10^5$  въ сек. гистерезисъ дуги практически исчезаетъ, и динамическая характеристика ея сливается съ прямой  $T_0 F_0$ .

Такъ же, какъ вопросъ о дугѣ переменнаго тока, разбирается интегральный вопросъ о зажиганіи и потуханіи дуги постоянного тока. Однако, мы не будемъ на немъ долго останавливаться и укажемъ лишь на главные слѣдствія теоріи. Для того, чтобы дуга могла возникнуть, необходимо существованіе известной величины  $TF$ , которая создается токомъ. Такъ какъ быстрота нарастанія тока обусловлена условіями цѣпи, въ которую включена дуга, т. е. ея сопротивленіемъ и самоиндукціей, а кромѣ того на скорость увеличенія  $TF$  вліяютъ величины  $W$  и  $L$ , то при приключеніи дуги къ напряженію  $e$  можетъ пройти различное время до момента ея возникновенія. При нѣкоторыхъ условіяхъ время это можетъ измѣряться нѣсколькими секундами. Это—давно известное явленіе «замедленія разряда» (Entladungsverzug). Съ другой стороны, если потушить дугу постоянного тока, то величина  $TF$  начнетъ болѣе или менѣе быстро падать. Если теперь снова зажечь дугу, то для этого потребуется напряженіе тѣмъ болѣе высокое, чѣмъ длиннѣе былъ промежутокъ времени, течение котораго дуга не горѣла. Притомъ напряженіе это чрезвычайно быстро возрастаетъ и у металлическихъ дугъ быстрѣе, чѣмъ у угольныхъ.

Въ заключеніе упомянемъ, что ученіе о характеристикахъ еще далеко не дало всего, что можетъ дать, хотя уже и теперь оно позволяетъ въ значительной степени разобраться въ такихъ сложныхъ вопросахъ, какъ вопросы о поощей дугѣ и особенно объ искрѣ. Искра колебательнаго разряда есть, по устанавливающемуся теперь мнѣнію, не что иное, какъ дуга переменнаго тока весьма большой частоты между металлическими электродами. Къ ней, слѣдовательно, съ известными измѣненіями, приложимо все, что сказано о дугахъ переменнаго тока. Подробности на этомъ вопросѣ мы, однако, останавливаться не будемъ.

*С. Майзель.*

## Теорія Квинке для объясненія различныхъ формъ осадковъ.

Опубликованная въ 1902—3—4 г. большая серія работъ Квинке <sup>2)</sup> посвящена, главнымъ образомъ, изслѣдованію явленій, происходящихъ при выдѣленіи осадковъ изъ жидкостей, а именно: при образованіи осадочныхъ перепонокъ, студней, кристалловъ, дендритовъ, трихитовъ и сферокристалловъ.

Напомнимъ, что дендритами называются особаго рода вѣтвистыя образованія, имѣющія видъ растенія и состоящія изъ длинныхъ и тонкихъ

<sup>1)</sup> Duddell. Proc. Roy. Soc. 63, p. 512. 1901.

<sup>2)</sup> Quincke. Ann. d. Phys. 7, p. 57, 631 и 701. 9, p. 1,793 и 969. 1902; 10 p. 478. 11, p. 54, 449. и 1100. 12, p. 1165. 1903; 13, p. 65. 1904.

кристалловъ, сросшихся между собою. Обыкновенно болѣе мелкіе кристаллы располагаются по бокамъ крупнаго, какъ вѣтви на стволѣ дерева; на этихъ вѣтвяхъ располагаются, въ свою очередь, болѣе мелкія боковыя развѣтвленія. Примѣромъ дендрита могутъ служить причудливыя сочетанія ледяныхъ иглъ въ свѣжинкахъ.

Трихитами называются подобныя же образованія, но состоящія изъ кристаллическихъ нитей весьма тонкихъ и обыкновенно искривленныхъ.

Наконецъ, сферокристаллы суть группы своеобразныхъ булавообразныхъ клѣтокъ, видомъ напоминающихъ нервныя или такъ наз. мѣлиновыя клѣтки. Сферокристаллы образуются изъ многихъ органическихъ жидкостей, напр. изъ раствора крахмала <sup>1)</sup>.

Для объясненія отдѣльныхъ группъ такихъ явленій были въ разное время предложены различныя гипотезы; въ работахъ Квинке находится, повидимому, первая попытка объединить всѣ эти сложныя явленія и объяснить ихъ, какъ результатъ дѣйствія поверхностнаго натяженія.

Въ основаніе своихъ выводовъ, Квинке полагаетъ слѣдующую гипотезу: «Всякое вещество образуетъ съ жидкостью два раствора различной концентраціи, не смѣшивающіеся между собою; на границѣ ихъ соприкосновенія существуетъ поверхностное натяженіе».

Вліяніемъ этого натяженія между концентрированными (маслянистымъ — ölarig) и разбавленнымъ (wässrig) растворами, — Квинке объясняетъ возникновеніе тѣхъ, часто весьма причудливыхъ, формъ, которыя образуются при упомянутыхъ выше явленіяхъ.

Прежде всего, исходя изъ своей гипотезы, онъ объясняетъ явленіе осажденія взвѣшенныхъ частицъ изъ эмульсій подѣ дѣйствіемъ кислотъ, солей и другихъ примѣсей.

Квинке не признаетъ электрической теоріи этого явленія (Hardy); по его мнѣнію, эмульсія есть слабый растворъ, въ которомъ плаваютъ капельки концентрированнаго раствора. Капельки эти составляютъ муть (въ частномъ случаѣ внутри этихъ капелекъ могутъ быть заключены твердыя частицы). Примѣсь посторонняго вещества измѣняетъ поверхностное натяженіе между обоими растворами; вслѣдствіе этого, вокругъ взвѣшенныхъ капельъ возникаютъ вихревыя движенія, которыя толкаютъ частицы къ нѣкоторымъ центрамъ. Такимъ образомъ, частицы сближаются до соприкосновенія, собираются въ хлопья и осѣдаютъ. При этомъ образуется характерная ячеистая структура, въ которой стѣнки ячеекъ и ихъ содержимое состоятъ изъ одного и того же раствора различной концентраціи. Такую структуру Квинке называетъ пѣною (Schaum).

Такого же характера явленія происходятъ всегда, когда изъ жидкости получается твердый осадокъ. По мнѣнію Квинке, выдѣленію осадка предшествуетъ образованіе его концентрированнаго (маслянистаго) раствора, который впослѣдствіи затвердѣваетъ. Такой пересыщенный растворъ, выдѣляясь изъ жидкости въ видѣ весьма мелкихъ капель и пузырьковъ, образуетъ нѣчто въ родѣ эмульсіи; осаждаясь изъ жидкости, онъ образуетъ губчатую массу — пѣну, которая, смотря по обстоятельствамъ, можетъ явиться или въ видѣ безформенныхъ хлопьевъ, или въ видѣ осадочной пе-

<sup>1)</sup> Lehmann. Molecularphysik. I, p. 325—523.



репонки, или студня, или, наконецъ, можетъ образоватъ болѣе или менѣе сложныя структуры, какъ сферокристаллы, трихиты и кристаллы.

Образовавшійся жидкій осадокъ, подѣ влияніемъ капиллярныхъ силъ, дѣйствующихъ на его поверхность, долженъ принять опредѣленную форму которая зависитъ отъ величины натяженія въ разныхъ точкахъ его поверхности, отъ вязкости жидкаго осадка и отъ скорости его затвердѣванія. Такъ какъ осадокъ выдѣляется не вполне равномерно въ разныхъ точкахъ жидкости, и потому поверхностное натяженіе не вездѣ одинаково, осадокъ стягивается къ нѣкоторымъ точкамъ, и такимъ образомъ возникаютъ тѣ странныя формы, которыя наблюдаются въ затвердѣвшихъ осадкахъ. О чрезвычайномъ разнообразіи этихъ формъ даютъ понятіе многочисленные рисунки и фотографіи, приложенныя къ работѣ Квинке.

Особенно многочисленны и подробны изслѣдованія Квинке надъ строеніемъ коллоидовъ. Ихъ способность образовывать съ жидкостями «эвтектическія смѣси» извѣстна уже давно; теперь Квинке, основываясь на этомъ свойствѣ, выясняетъ многія явленія, характерныя для коллоидовъ. Такъ напримѣръ: капли жидкихъ коллоидовъ при затвердѣваніи коробятся, покрываются складками или трещинами.

Изученію эгою явленія Квинке посвящаетъ весьма много изслѣдованій и приходитъ къ выводу, что растворъ коллоида не есть однородная жидкость, а представляетъ собою конгломератъ ячеекъ. Стѣнки ихъ, сокращаясь при засушиваніи, сжимаютъ или разрываютъ коллоидную пленку.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ ячейки настолько велики, что могутъ быть видимы подѣ микроскопомъ; если же онѣ настолько малы, что даже при сильнѣйшемъ увеличеніи вещество представляется однороднымъ, то такого рода структура называется студнемъ (Gallerte).

Образованіе хлопьевъ (въ частныхъ случаяхъ, — студня) при такъ называемомъ свертываніи коллоидовъ — напримѣръ, отъ дѣйствія кислотъ, по теоріи Квинке сводится къ простому осажденію мути изъ эмульсіи, такъ какъ коллоидальный (или «ложный») растворъ Квинке считаетъ именно эмульсіей сгущеннаго раствора коллоида въ соотвѣтствующемъ разбавленномъ.

Изъ подобной же ячеистой массы образуются и кристаллы. Видъ и расположеніе ячеекъ обуславливается поверхностнымъ натяженіемъ осадка, и такимъ образомъ поверхностное натяженіе опредѣляетъ геометрическія и оптическія свойства кристалловъ; на это, впрочемъ, есть только намеки: подробно эта зависимость изслѣдована не была.

Поверхностное натяженіе жидкостей весьма сильно измѣняется отъ постороннихъ примѣсей; этимъ можно объяснить, почему различныя примѣси такъ сильно вліяютъ на форму растущаго кристалла.

Наконецъ, исходя изъ предположенія, что кристаллы и коллоиды состоятъ изъ ячеистаго, слѣдовательно неоднороднаго, вещества, авторъ объясняетъ рядъ интересныхъ оптическихъ явленій. Прежде всего, двоякое лучепреломленіе въ кристаллахъ и студняхъ объясняется тѣми давленіями, которыя возникаютъ внутри ячеистаго вещества вслѣдствіе того, что стѣнки ячеекъ и ихъ содержимое при затвердѣваніи неодинаково сжимаются.

Весьма интересному вопросу посвящены послѣднія двѣ изъ выше-



названныхъ статей; въ нихъ описаны измѣненія въ строеніи коллоидовъ, происходяція подъ вліяніемъ нагрѣванія или освѣщенія. Подъ вліяніемъ тепла или свѣта строеніе вещества измѣняется; образуются новыя ячейки. Такого рода явленіе происходитъ, на примѣръ, въ бромосеребряной желатинѣ при нагрѣваніи; послѣдствіемъ этого является увеличеніе чувствительности пластинокъ. Многія коллоидныя пленки при освѣщеніи покрываются мелкими складками, которыя дѣйствуютъ подобно дифракціонной рѣшеткѣ, вызывая красивые переливы цвѣтовъ, какъ на перламутрѣ. Это явленіе объясняется тѣмъ, что при освѣщеніи внутри коллоида образуются новыя ячейки, стѣнки которыхъ стягиваются, и поверхность пленки покрывается морщинами.

Необходимо еще упомянуть объ одномъ замѣчаніи, которое Квинке дѣлаетъ при описаніи возникновенія осадочныхъ перепонокъ а именно: его теорія не объясняетъ явленій осмоса; на основаніи этого Квинке, повидимому, отрицаетъ даже существованіе осмотическаго давленія. Однако, многочисленные опыты различныхъ ученыхъ, между прочимъ и опытъ самаго Квинке съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ<sup>1)</sup> ясно указываютъ, что осмотическое давленіе существуетъ; поэтому, съ доводами Квинке въ данномъ случаѣ трудно согласиться, тѣмъ болѣе, что онъ не приводитъ никакихъ вѣскихъ доказательствъ въ пользу своего мнѣнія.

М. Піотровскій.

## Практическій методъ измѣренія декремента излученія

А. А. Петровскій<sup>2)</sup> описываетъ въ журналѣ «Электричество» (стр. 241, 1906 г.) способъ измѣренія той части декремента воздушнаго провода станціи безпроводнаго телеграфа, которая опредѣляется излученіемъ (гертцевъ декрементъ); авторъ пользуется методомъ замѣщенія, вводя параллельно искрѣ, питаемой индукціонною катушкой, цѣпь съ сопротивленіемъ, самоиндукціей и емкостью и отключая воздушный проводъ; емкость цѣпи берется равною емкости провода; ея *сопротивленіе и самоиндукція* подбираются такими, чтобы ея періодъ и эффективный токъ въ ней были тѣми же, что у провода; при этомъ дѣйствіе катушки и искра въ обоихъ замѣщающихъ другъ друга вибраторахъ должны быть тождественны. Въ такомъ случаѣ, доказываетъ авторъ, ихъ декременты равны, т. е. Джоулевъ декрементъ<sup>3)</sup> цѣпи даетъ величину гертцова декремента провода. Авторъ получалъ для имѣвшагося при его опытахъ провода (три параллельныя горизонтальныя проволоки) декрементъ = 0,088; это соотвѣтствовало излученію, за первый періодъ, мощности (вычислено рефер.) въ 4,7НР. Изъ опытовъ автора слѣдуетъ, что гертцевъ декрементъ не зависитъ отъ амплитуды колебаній.

В. К. Л.

<sup>1)</sup> Quinke. Ann. d. Phys. 7, p. 117. 1902.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф. О. 38 (1) p. 65. 1906.

<sup>3)</sup> Излученіе цѣпи съ конденсаторомъ принимается ничтожно малымъ.

## Отдѣлъ библиографическій.

*Проф. М. Планкъ.* Лекціи по теоріи лучеиспусканія (M. Planck, Vorlesungen ueber die Theorie der Waermestrahlung). Лейпцигъ 1906 г., 222 страницъ.

Появленіе этой замѣчательной книги нельзя не признать большимъ событіемъ въ исторіи физики. Она надолго останется главнымъ источникомъ для изученія теоріи лучеиспусканія, построенной на уравненіяхъ Максвелла, на началахъ термодинамики и на широкомъ примѣненіи того статистическаго метода, основаннаго на теоріи вѣроятностей, который былъ введенъ въ науку Больцманомъ и Гиббсомъ.

Еще до первыхъ работъ Планка, относящихся къ явленіямъ лучеиспусканія (1895 г.), мы встрѣчаемъ примѣненіе началъ термодинамики къ этимъ явленіямъ въ цѣломъ рядѣ научныхъ изслѣдованій. Сюда относятся, во-первыхъ, работы, касающіяся давленія лучистой энергіи (Bartoli, Boltzmann, Heaviside, кн. В. Голицынъ, Д. Гольдгаммеръ, Röntgen и др.); во-вторыхъ тѣ глубокія изслѣдованія, которыя мы находимъ прежде всего въ статьяхъ Вина (1893 и 1896), а затѣмъ въ работахъ Пашена, Рэлея и др.

Несравненно дальше своихъ предшественниковъ пошелъ, однако, Планкъ, который въ длинномъ рядѣ статей основалъ и развилъ, можно сказать, совершенно новую науку. Число этихъ статей, одинаково замѣчательныхъ какъ по глубинѣ и многосторонности затронутыхъ вопросовъ, такъ и по смѣлости нѣкоторыхъ конценцій, доходитъ до двадцати; всѣ онѣ появились въ промежуткѣ между 1895 и 1902 годами. Изъ нихъ особенно важными представляются статьи подъ общимъ заглавіемъ «о необратимыхъ лучистыхъ явленіяхъ» (Ueber irreversible Strahlungs Vorgänge), т. е. о такихъ лучистыхъ явленіяхъ, при которыхъ распредѣленіе энергіи въ каждый данный моментъ не соответствуетъ установившемуся состоянію равновѣсія.

Изученіе статей Планка представляетъ, по многимъ причинамъ, не малыя трудности. Во-первыхъ авторъ, развивая постепенно свои взгляды,

понятно, постоянно ссылается на свои предыдущія работы. Во-вторых, и это главное, изложеніе новыхъ мыслей, только что принявшихъ осязательную форму, не можетъ сразу вылиться въ стройную окончательную форму. Незбѣжныя колебанія, какъ въ основныхъ предположеніяхъ, такъ и въ самыхъ выводахъ, напр. разнообразныхъ попутныхъ допущеній и упрощеній, заставляютъ автора излагать одинъ и тотъ же вопросъ сперва въ одной, потомъ въ нѣсколько измѣненной формѣ. Далѣе, найденное рѣшеніе новой проблемы публикуется авторомъ немедленно, между тѣмъ какъ путь, приведшій къ этому рѣшенію, можетъ, впоследствии, оказаться далеко не самымъ простымъ. Наконецъ, рядъ отдѣльныхъ изслѣдованій можетъ привести къ такимъ обобщеніямъ, которыя указываютъ на возможность измѣнить самую постановку отдѣльныхъ вопросовъ или способъ ихъ рѣшенія.

Окончивъ длинный рядъ своихъ изслѣдованій, Планкъ возмѣлъ прекрасную мысль переработать весь добытый имъ научный матеріалъ, создать изъ него стройное цѣлое и вылить его въ форму сравнительно легкодоступнаго учебника. Результатомъ осуществленія этой мысли и явилась разсматриваемая новая книга.

Слѣло можно сказать, что по ясности, простотѣ и строгой послѣдовательности изложенія, эта книга имѣетъ весьма мало себѣ подобныхъ. Несмотря на чрезвычайную сложность затронутыхъ вопросовъ и на обиліе новыхъ понятій и представленій, книга читается, сравнительно, легко. Впрочемъ, это не значитъ, чтобы въ ней не содержались весьма многія мѣста, которыя заставляли бы читателя сильно призадуматься и вызывали бы въ немъ большія сомнѣнія. Но тутъ уже виноватымъ оказывается не способъ изложенія, но самый предметъ, взгляды автора на тѣ или другіе вопросы, введенныя имъ допущенія и т. д. Зато многія части книги не могутъ не вызвать восторга читателя плѣняющею красотою изложенія.

Вся книга раздѣлена на пять отдѣловъ, озаглавленныхъ: 1. Основные факты и опредѣленія (Grundtatsachen und Definitionen); 2. Слѣдствія, вытекающія изъ электродинамики и термодинамики; 3. Испусканіе и поглощеніе электромагнитныхъ волнъ линейнымъ осцилляторомъ; 4. Энтропія и вѣроятность; 5. Необратимыя лучистыя явленія.

Думается, что съ наибольшимъ наслажденіемъ будетъ прочтенъ давно написанный отдѣлъ четвертый—энтропія и вѣроятность.

Въ виду чрезвычайнаго обилія матеріала и сложности разобранныхъ вопросовъ, оказывается совершенно невозможнымъ познакомить читателей, хотя бы въ краткомъ извлеченіи, съ содержаніемъ этой книги. Ограничиваемся указаніемъ на одинъ только изъ многочисленныхъ интересныхъ фактовъ, найденныхъ Планкомъ. Оказывается именно, что существуютъ двѣ «міровыя постоянныя» (universelle Konstante), которыя Планкъ обозначилъ буквами  $k$  и  $h$ . Изъ нихъ  $k$  связываетъ энтропію  $S$  всякой произвольной системы съ ея вѣроятностью  $W$ , причемъ  $S = k \log W + \text{const.}$  и вѣроятность  $W$  считается равною числу возможныхъ распределеній (Komplexionen), соответствующихъ данному состоянію, а не отношенію этого числа къ числу всѣхъ, вообще возможныхъ сочетаній.



Оказывается, что величина  $k$ , имѣющая размѣръ энтропіи, численно равна

$$k = 1,346.10^{-16} \frac{\text{гр. см.}^2}{\text{сек.}^2 \text{градусъ.}}$$

Но несравненно удивительнѣе появленіе міровой постоянной  $h$ , входящей въ выраженіе энтропіи  $S$  монохроматической лучистой энергіи, какъ функціи энергіи  $U$ . Это выраженіе, выводъ котораго представляетъ чуть ли не центральную часть всей книги, имѣетъ видъ (формула 227 на стр. 153):

$$S = k \left\{ \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) \log \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \lg \frac{U}{h\nu} \right\},$$

гдѣ  $\nu$  число колебаній въ единицу времени. Величина  $h$  размѣра энергіи, помноженной на время, т. е. размѣра «дѣйствія» въ принципѣ наименьшаго дѣйствія. Она является какъ бы мельчайшей частицей (Elementar-quantum) дѣйствія и невольно наводитъ на мысль объ атомѣ лучистой энергіи. Численно

$$h = 6,548.10^{-27} \frac{\text{гр. см.}^2}{\text{сек.}}.$$

Планкъ многократно, и вновь въ послѣднихъ строкахъ книги, указываетъ на важное, но въ то же время и таинственное значеніе этой величины. Онъ говоритъ (стр. 154), что «термодинамика лучистой энергіи тогда только достигнетъ удовлетворительной законченности, когда величина  $h$  будетъ выяснена во всемъ ея міровомъ значеніи». На величинахъ

$k$  и  $h$ , далѣе на скорости свѣта въ пустотѣ ( $c = 3.10^{10} \frac{\text{см.}}{\text{сек.}}$ ) и на

постоянной всемірнаго тяготѣнія ( $f = 6,685.10^{-8} \frac{\text{см.}^3}{\text{гр. сек.}^2}$ ). Планкъ

строить міровую систему основныхъ единицъ, которая должна остаться неизмѣнной, пока не измѣнятся законы всемірнаго тяготѣнія, законъ распространенія лучистой энергіи въ пустотѣ и два начала термодинамики. Эти единицы суть:  $4,03.10^{-33}$  см.,  $5,42.10^{-5}$  гр.,  $1,34.10^{-43}$  сек. и  $3,63.10^{32}$  град. Цельсія.

Ограничиваемся этими намеками и выраженіемъ надежды, что новая книга Планка найдетъ у насъ много читателей и работниковъ, съумѣющихъ продолжать и развивать начатое этими великимъ ученымъ.

О. Хвольсонъ.

## ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

### О законмѣрностяхъ въ строеніи полосатыхъ спектровъ.

I. Присвоеніе разсматриваемому типу спектровъ названія «полосатаго» относится ко времени еще недостаточнаго совершенства оптическихъ инструментовъ и приѣмовъ наблюденій. При слабомъ разсѣяннн такіе спектры состоятъ изъ полосъ свѣта, причемъ интенсивность свѣта не одинакова на протяженіи полосы; одинъ край полосы бываетъ всегда ярко освѣщеннымъ, затѣмъ интенсивность свѣта въ полосѣ падаетъ сперва довольно быстро, потомъ медленнѣе, пока, наконецъ, полоса не сольется съ общимъ фономъ спектра, или пока не наступитъ ярко освѣщенный край новой полосы. Совокупность такихъ полосъ на протяженіи спектра производитъ впечатлѣніе колоннъ, освѣщенныхъ съ одной стороны. Болѣе тщательное изслѣдованіе полосатаго спектра, съ примѣненіемъ болѣе совершенныхъ приборовъ съ большимъ разсѣяннмъ показываетъ, что полосы такихъ спектровъ состоятъ изъ безчисленнаго множества отдѣльныхъ линій, которыя въ нѣкоторыхъ мѣстахъ спектра расположены чрезвычайно тѣсно одна къ другой, и затѣмъ, удаляясь отъ этихъ мѣстъ, линіи распрѣдѣляются все дальше одна отъ другой. Вмѣстѣ съ этимъ интенсивность линій постепенно уменьшается.

Мѣста, въ которыхъ наблюдается большое скопленіе линій, соответствуютъ ярко освѣщенному краю полосы. Эти мѣста будемъ называть *краемъ* или *границей* полосы. Крайнюю же линію полосы <sup>1)</sup> будемъ называть *краевой линіей*. Остальныя линіи полосы, начиная отъ границы, могутъ расходиться всѣ или въ сторону краснаго или въ сторону фіолетоваго конца спектра; въ сторону болѣе длинныхъ или короткихъ волнъ. Чаше — въ сторону короткихъ длинъ волнъ.

Изъ описаннаго строенія полосатаго спектра слѣдуетъ его второе, болѣе соответствующее названіе изборозженнаго (*spectre cannelé; canneliertes spectrum*).

Существованіе давно предполагавшейся зависимости между линіями какой нибудь полосы или серіи дѣйствительно подтвердили измѣренія Деландра <sup>2)</sup>. Если каждую линію изъ этой серіи будемъ отличать не по ея длинѣ волны, а по обратной величинѣ  $\frac{1}{\lambda}$ , которую для простоты будемъ называть числомъ колебаній  $N$ , то оказывается, что разности чиселъ колебаній двухъ послѣдовательныхъ линій возрастаютъ въ арифметической

<sup>1)</sup> Вѣрнѣе было бы сказать совокупность многихъ линій, почти соприкасающихся. Всѣ эти линіи, сливаясь вмѣстѣ, производятъ впечатлѣніе одной линіи.

<sup>2)</sup> Deslandres. Ann. de Chim. 15. 1888.

прогрессіи по мѣрѣ удаленія отъ краевой линіи. Это такъ называемый первый законъ Деландра. Слѣдов., если назвать номеръ краевой линіи нулевымъ, а слѣдующія линіи въ серіи—въ порядкѣ возрастающихъ чиселъ 1, 2, 3..., то число колебаній  $n$ -ой линіи выразится формулой

$$N^n = A + \alpha n^2 \dots \dots \dots (1)$$

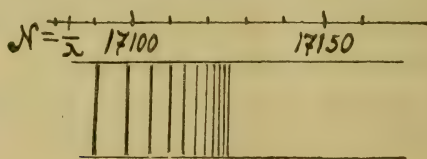
Здѣсь, очевидно,  $A$  есть число колебаній краевой линіи,  $\alpha$  есть разница между числами колебаній краевой и первой линіи.

Такая полоса рѣдко бываетъ изолированной и рѣдко удается прослѣдить значительное число линій одной полосы. Спектръ состоитъ большей частью изъ нѣсколькихъ полосъ такого же строенія, причемъ обыкновенно эти полосы накладываются одна на другія такимъ образомъ, что краевая линія второй полосы расположена недалеко отъ краевой линіи первой полосы; затѣмъ слѣдуютъ краевыя линіи третьей, четвертой и т. д. наложившихся полосъ. Эти наложившіяся, такимъ образомъ, полосы составляютъ нѣкоторую группу полосъ.

При наложеніи серій линій, изъ которыхъ составлена каждая отдѣльная полоса, получается довольно пестрая картина—линіи разныхъ серій то почти совпадаютъ, то расходятся, то затѣмъ опять сближаются. Общая картина иногда еще болѣе усложняется тѣмъ, что линіи отдѣльных серій бываютъ двойными и тройными. Такъ что, отъ одной и той же краевой линіи исходитъ не одна серія линій, связанныхъ ур. (1), но серіи двойныхъ или тройныхъ линій, или, вѣрнѣе, выходятъ двѣ или три серіи линій, причемъ эти серіи очень близки одна къ другой. Каждая изъ этихъ послѣднихъ серій имѣетъ одно и то-же значеніе  $A$  въ (1).

Въ группѣ полосъ, получающейся отъ наложенія нѣсколькихъ отдѣльныхъ полосъ, линій такъ много, и линіи отдѣльныхъ серій такъ перепутываются между собой, что разобрать всѣ отдѣльныя линіи чрезвычайно трудно; обыкновенно обращаютъ главное вниманіе только на краевыя линіи накладывающихся полосъ. Если изъ общей совокупности линій выдѣлить однѣ лишь краевыя линіи, которыя, какъ наиболѣе яркія, отчетливо выдѣляются, то расположеніе этихъ линій опять обращаетъ на себя вниманіе. Легко замѣтить, что разстоянія этихъ линій, одной отъ другой, измѣняются также нѣкоторымъ правильнымъ образомъ, именно *разстоянія между двумя послѣдовательными краевыми линіями становятся все меньше и меньше.*

Вышній видъ однѣхъ лишь краевыхъ линій, выдѣленныхъ изъ общей совокупности всѣхъ линій въ цѣлой группѣ полосъ, будетъ слѣдующій:



Черт. 1.

Это краевыя линіи изъ спектра фтористаго кальція. Каждая изъ линій рисунка имѣетъ въ дѣйствительности видъ яркой линіи, рѣзко огра-



нической съ одной стороны; съ другой же стороны линія не имѣетъ границы, но, будучи болѣе или менѣе широкой, она свѣтитъ нѣкоторымъ диффузнымъ свѣтомъ, слабѣющимъ по мѣрѣ удаленія отъ яркой части линіи.

Слѣд. видъ каждой краевой линіи на черт. 1 точно такой же, какъ и видъ цѣлой полосы въ слабомъ спектроскопѣ.

Краевыя линіи составляютъ сами по себѣ нѣкоторую серію линій. Но направленіе расхожденія линій здѣсь обратно тому, которое бываетъ въ серіи обыкновенныхъ линій.

Измѣряя длины волнъ краевыхъ линій, составляющихъ какую либо одну серію, и вычисляя соотвѣтствующія имъ числа колебаній  $N$ , Деландръ замѣтилъ, что *разности между числами  $N$  каждыхъ двухъ послѣдовательныхъ краевыхъ линій составляютъ арифметическую прогрессию*, т. е. числа колебаній  $N$  краевыхъ линій слѣдуютъ тому же закону, который имѣетъ мѣсто и для серіи простыхъ линій, исходящихъ изъ одной и той же краевой линіи и образующихъ полосу. Это 2-ой законъ Деландра.

Нужно отмѣтить, однако, большую разницу между распределеніемъ линій въ обыкновенной полосѣ (въ обыкновенной серіи линій) и распределеніемъ линій въ серіи краевыхъ линій.

Въ полосѣ или обыкновенной серіи интенсивность линій убываетъ по мѣрѣ увеличенія разстоянія между послѣдовательными линіями, и первая линія серіи, краевая, наиболѣе яркая въ серіи.

Въ серіяхъ же, составленныхъ изъ однихъ лишь краевыхъ линій, имѣетъ мѣсто обратное. Здѣсь интенсивности отдѣльныхъ линій уменьшаются по мѣрѣ уменьшенія разстоянія между послѣдовательными линіями серіи. Такъ что въ серіи обыкновенныхъ линій наиболѣе яркія линіи суть наиболѣе близкія къ мѣсту большаго скопленія линій; въ серіи же краевыхъ линій линіи, близкія къ мѣсту скопленія (смотри на черт. 1) суть самыя слабыя, а наиболѣе яркія находятся въ крайнемъ удаленіи отъ мѣста скопленія

Приведенное описаніе относительнаго расположенія линій относится къ цѣлой группѣ полосъ или серій обыкновенныхъ линій, наложившихся одна на другія. Изъ этого слѣдуетъ, что для группы полосъ можно дать такое опредѣленіе: группа полосъ есть такое объединеніе налагающихся одна на другую полосъ, въ которомъ краевыя линіи всѣхъ наложившихся полосъ составляютъ одну серію линій, связанныхъ формулой, подобной форм. (1).

Въ полномъ спектрѣ какого нибудь вещества обыкновенно бываетъ не одна такая группа полосъ, а нѣсколько, причемъ обыкновенно замѣчается слѣдующая правильность: число краевыхъ линій (или, что то же, число наложившихся полосъ, объединенныхъ одной группой) послѣдовательно уменьшается на единицу, если переходить отъ одной группы къ слѣдующей.

Наглядный примѣръ вышеописаннаго расположенія и числа краевыхъ линій и группъ представляетъ спектр <sup>1)</sup> ціана  $CN_2$ .

<sup>1)</sup> Kayser. Handbuch, II, p. 471.



одной полосѣ или серіи было 70. Оказалось, что въ общемъ наблюденія довольно хорошо согласовались съ вычисленіями по ур. (1). Но уже самъ Деландръ указывалъ, что ур. (1) есть лишь первое приближеніе къ истинному закону. Къ этому заключенію приводятъ также точныя измѣренія Кайзера и Рунге. Они указываютъ, что въ полосѣ 3883,55 ціана (см. черт. 2), т. е. въ полосѣ, исходящей отъ первой краевой линіи въ третьей группѣ спектра ціана, можно, пользуясь для перваго приближенія ур. (1), выдѣлить изъ общей путаницы 168 линій, которыя всѣ составляютъ одну серію (первую въ 3-ей группѣ). Оказалось, что до 60-ой линіи первый законъ Деландра могъ считаться правильнымъ; но съ возрастаніемъ номера линій отклоненія отъ закона постепенно возрастали, и для 160-ой линіи разница между наблюденіями и вычисленіями по ур. (1) достигла + 22,8 ед. Ангс. Кайзеръ и Рунге предлагают <sup>1)</sup> другую формулу, съ которой лучше согласуются наблюденія. Она имѣетъ слѣдующій видъ:

$$N = \frac{1}{\lambda} = \alpha + b e^{c n} \sin (d n)^2. \quad \dots \dots \dots (2)$$

Здѣсь  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — постоянныя,  $n$  — номеръ линіи.

По Деландру, линіи въ какой угодно полосѣ расположены такимъ образомъ, что разность между длинами волнъ каждаго двухъ послѣдовательныхъ линій должна возрастать. Тѣ полосы, которыя изслѣдовались Деландромъ, не имѣли болѣе 70 линій въ серіи; для нихъ правило (1) Деландра, удовлетворялось. Кайзеръ и Рунге, которые имѣли серію въ 168 линій (въ спектрѣ ціана), задались цѣлью провѣрить, дѣйствительно ли возрастаетъ интервалъ между двумя послѣдовательными линіями и для этого составили таблицу разностей длинъ волнъ каждаго двухъ послѣдовательныхъ линій. Оказалось, что до 60 полосы законъ приблизительно вѣренъ, до 152-ой линіи разность все еще возрастаетъ, между 153 и 152 линіями достигаетъ наибольшей величины ( $\lambda_{153} - \lambda_{152} = 2,26 \text{ е. А.}$ ), послѣ чего она начинаетъ уменьшаться и для 158 и для 157 эта разность  $\lambda_{158} - \lambda_{157} = 2,1 \text{ е. А.}$  Т. е. оказалось, что законъ Деландра справедливъ вообще только для первой половины серіи. Если предположить, что кромѣ найденныхъ 168 линій въ этой серіи существуютъ еще линіи, которыхъ не удалось выдѣлить изъ общей совокупности линій, и если разности между длинами волнъ двухъ послѣдовательныхъ линій будутъ продолжать уменьшаться, то мы, очевидно, должны прийти къ заключенію, что рассматриваемая полоса ціана (серія линій, начинающихся у 3883,55) имѣетъ не только начало (краевую линію), но и конецъ. Красная линія взятой полосы ціана есть 3883,55; въ томъ мѣстѣ полосы, въ которомъ разница  $\lambda_i - \lambda_{i-1}$  достигаетъ наибольшей величины, т. е. у 153-ей линіи серіи, находится линія  $\lambda = 3673 \text{ е. А.}$  Если предположить, что убываніе разностей  $\lambda$  происходитъ такъ же скоро, какъ и возрастаніе, то предполагаемый конецъ полосы или серіи долженъ приходиться на мѣсто съ длиной волны  $\lambda = 3463$ . Эта догадка нашла подтвержденіе въ измѣреніяхъ Кинга <sup>2)</sup>. Ему удалось замѣтить въ спектрѣ

<sup>1)</sup> Kayser und Runge. Abh. Ber. Ak. 1889.

<sup>2)</sup> King. Astroph. J. 14. p. 323. 1901.



ціана нову, довольно слабую группу краевых линий. Отъ каждой изъ этихъ краевыхъ линий расходились полосы (серіи обыкновенныхъ линий) въ сторону большихъ длинъ волнъ, тогда какъ отъ краевой линии 3883,55 серия обыкновенныхъ линий расходится въ сторону короткихъ волнъ. На основаніи своихъ измѣреній Кингъ указываетъ, что для той серіи ціана, которая начинается у 3883,55, и въ которой Кайзеръ и Рунге уже отыскали 168 линий, концомъ должна служить линия 3466, вмѣсто приблизительно подсчитаннаго Кайзеромъ числа 3463. Кингъ нашелъ концы серій еще и для нѣкоторыхъ другихъ полосъ ціана. Благодаря этимъ измѣреніямъ Кинга можно съ большой долей вѣроятности относиться къ предположенію, что всякая полоса имѣетъ не только начало (краевую линию), но и опредѣленный конецъ.

Это предположеніе, которое высказалъ впервые Тиле <sup>1)</sup>, стоитъ въ противорѣчіи съ описаніемъ строевія полосы Деландра. Согласно Тиле во всякой полосѣ (серіи обыкновенныхъ линий) интервалъ между двумя послѣдовательными линиями сначала, начиная отъ краевой линии, возрастаетъ <sup>2)</sup>, но, достигнувъ нѣкотораго maximum'a, этотъ интервалъ начинаетъ убывать, пока не наступитъ конецъ серіи. Тиле предлагаетъ разныя формулы, связывающія всѣ линии какой либо серіи. Общій видъ всѣхъ такихъ формулъ:

$$\lambda = f \left[ (n + c)^2 \right]$$

гдѣ  $n$  — цѣлыя числа 1, 2, 3 . . .  $c$  — нѣкоторая величина, называемая фазой серіи, —  $n$  можетъ принимать какъ положительныя, такъ и отрицательныя значенія, т. е. Тиле принимаетъ, что всякая серия линий состоитъ изъ двухъ вѣтвей, положительной и отрицательной; согласно этому выраженію  $\lambda$  имѣетъ и maximum (соотвѣтствующій одной краевой линии, начальной) и minimum (соотвѣтствующій второй краевой линии, конечной). Для вычисленій Тиле предлагаетъ <sup>3)</sup> формулу:

$$\lambda = \lambda_0 - R \left( \frac{n+c}{10} \right)^2 \frac{1 + S_1 \left( \frac{n+c}{10} \right)^2 + \dots + S_{r-1} \left( \frac{n+c}{10} \right)^{2r-2}}{1 + t_1 \left( \frac{n+c}{10} \right)^2 + \dots + t_{r-1} \left( \frac{n+c}{10} \right)^{2r-2}}$$

Здѣсь всѣ буквы, кромѣ  $n$ , обозначаютъ нѣкоторыя постоянныя;  $n$  обозначаетъ номеръ линии, если счетъ вести въ ту и другую стороны отъ середины серіи, гдѣ разность длинъ волнъ — maximum. Несомнѣнно, что ни эта формула, ни формула (2) не могутъ быть принимаемы какъ истинное выраженіе нѣкотораго дѣйствительно существующаго закона, или даже, какъ первые члены разложенія этого выраженія въ рядъ: большое число постоянныхъ въ этихъ формулахъ низводитъ ихъ на степень обыкновенныхъ интерполяціонныхъ формулъ. Если сопоставить результаты вышеприведенныхъ измѣреній, которыя производили Тиле и другіе для выясненія зависимости въ расположеніи отдѣльныхъ линий въ полосахъ

<sup>1)</sup> Thiele. *Astroph. J.* 6. p. 65. 1897.

<sup>2)</sup> Какъ и по Деландру.

<sup>3)</sup> Thiele. *Astroph. J.* 8. p. 1. 1898.

спектрѣ, то нужно признать, что эти чрезвычайно сложныя и утомительныя измѣренія дали чрезвычайно мало. Какъ упомянуто раньше, этого можно было ожидать напередъ ввиду того, что линіи разныхъ серій совершенно перепутываются между собой; что отдѣльныя линіи бываютъ чрезвычайно слабыми и иногда почти не выдѣляются среди другихъ линій, такъ что для обнаруженія ихъ нужно примѣнять особые приемы; что отдѣльныя линіи бываютъ двойными и тройными и т. д.

Гораздо легче наблюденіе краевыхъ линій цѣлыхъ полосъ. Эти линіи, хотя и довольно многочисленны, но настолько хорошо доступны измѣренію, что изученіе ихъ можетъ безъ сомнѣнія привести къ выясненію законности въ ихъ относителномъ расположеніи.

Серіи краевыхъ линій всегда содержатъ конечное число линій и бываютъ двухъ родовъ.

1) Отъ каждой краевой линіи исходитъ полоса (или серія обыкновенныхъ линій), расходящаяся въ сторону короткихъ длинъ. Серія краевыхъ линій, составляющихъ цѣлую группу полосъ, начинается наиболѣе яркой краевой линіей; слѣдующія краевыя линіи серіи постепенно ослабѣваютъ и расходятся въ сторону короткихъ длинъ волнъ, но разстоянія между послѣдовательными краевыми линіями постепенно уменьшаются. Таковы серія, изображенныя на чертежѣ 3, представляющемъ спектръ ціана. Приведемъ еще для иллюстраціи длины волнъ, изображенныхъ тамъ краевыхъ линій.

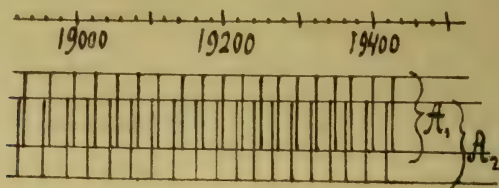
1 группа.	Раз- ность.	2 группа.	Раз- ность.	3 группа.	Раз- ность.	4 группа.	Раз- ность.
4606		4216		3884		3590	
	28		19		12		4
4578		4197		3872		3586	
	25		16		10		2
4553		4181		3862		3584	
	21		13		7		
4532		4168		3853			
	17		10				
4515		4158					
	13						
4507							

Изъ этой таблицы видно, напимѣръ, что интервалы между послѣдовательными линіями уменьшаются, притомъ на одно и то же число  $d$ . Для линій первой группы это число  $d$  близко къ 4.

2) Въ серіяхъ второго рода отъ каждой краевой линіи исходитъ полоса (или серія обыкновенныхъ линій), расходящаяся въ сторону большихъ длинъ волнъ. Серія краевыхъ линій начинается наиболѣе яркой линіей; но, начиная отъ этой краевой линіи, остальные расходятся въ сторону большихъ длинъ волнъ, причеиъ разстоянія между послѣдовательными краевыми линіями постепенно увеличиваются, хотя и довольно незначительно. Подобныя серіи нарисованы на черт. 4, представляющемъ  $CaFl_2$ . Изображенныя здѣсь 2 серіи  $A_1$ ,  $A_2$  отличаются тѣмъ отъ всѣхъ

другихъ родовъ серій, что линіи какойнибудь серіи не очень сближены одна къ другой.

Для этихъ обоихъ родовъ серій имѣетъ мѣсто законъ аналогичный закону, выраженному уравненіемъ (1). Деландръ указалъ, что интервалы



Черт. 4.

между послѣдовательными краевыми линіями образуютъ арифметическую прогрессию, т. е. крайняя линія въ своемъ расположеніи слѣдуетъ тому же закону, который справедливъ для первой половины <sup>1)</sup> полосы (или серіи обыкновенныхъ линій). Слѣдовательно, и для серіи крайнихъ линій справедлива формула (1). Фабри <sup>2)</sup> находитъ, что серія крайнихъ линій гораздо лучше выражается формулой

$$N = A - (Bn + C)^2 \dots \dots \dots (3)$$

Здѣсь  $N = \frac{1}{\lambda}n$ ;  $n = 0, 1, 2, 3 \dots$  и представляетъ номеръ послѣ-

довательныхъ линій серіи; наиболѣе яркой краевой линіи соответствуетъ номеръ  $n = 0$ ;  $A, B, C$  — суть постоянные коэффициенты серіи.

Въ расположеніи крайнихъ линій существуетъ еще та закономерность, на которую впервые указалъ Деландръ <sup>3)</sup>. Онъ указываетъ, что въ относителномъ расположеніи отдѣльныхъ группъ, составляющихъ какой-либо полосатый спектръ, существуетъ также особая закономерность. Именно, если изъ каждой группы (или серіи крайнихъ линій) взять по одной линіи, то выбранныя такимъ образомъ крайнія линіи также составляютъ арифметическія серіи вида  $N = An^2 + B$  (3-й законъ Деландра). Кроме того, какъ указываетъ Деландръ, всѣ такія серіи въ полосатомъ спектрѣ какого-нибудь вещества одинаковы. Не вполне определеннымъ въ формулировкѣ этого закона остается, какія крайнія линіи въ каждой группѣ (или серіи крайнихъ линій) нужно брать, чтобы получить упомянутыя серіи. Деландръ указываетъ, что въ одну такую серію объединяются всѣ послѣднія въ группѣ крайнія линіи, въ другую серію — предпослѣднія, въ третью — третьи отъ конца и т. д. Но этотъ способъ выбора линій чрезвычайно затрудняется тѣмъ, что неизвѣстно, какая крайняя линія можетъ быть послѣдней во взятой группѣ крайнихъ линій. Въ каждой группѣ послѣдующія крайнія непрерывно ослабѣваетъ, а общее

<sup>1)</sup> До наступленія максимальнаго интервала Тиле.

<sup>2)</sup> Fabry. Journ. de Phys. 4, p. 249. 1905.

<sup>3)</sup> Delandres. 112, 71. 1881.



нагроможденіе всѣхъ линій увеличивается. Все это, вмѣстѣ взятое, настолько затрудняетъ отыскиваніе послѣднихъ краевыхъ линій серіи, что разными наблюдателями указывается обыкновенно разное число краевыхъ линій въ серіи. Такъ, напримѣръ, для группы полосатаго спектра углерода, начинающейся у  $\lambda = 5635$  е. А. Кайзеръ и Рунге указываютъ 3 краевыхъ линіи, Эдеръ и Валента—5, Watts—7. Ввиду этого, 3-ій законъ Деландра не представляетъ еще точнаго выраженія истиннаго закона, несомнѣнно однако существующаго, но лишь нѣкоторое приближеніе къ этому закону.—Этотъ 3-ій законъ Деландра оказывается чрезвычайно полезнымъ при отыскиваніи новыхъ группъ и полосъ какого-нибудь вещества, но видныхъ непосредственно вѣдствіе ихъ крайне слабой интенсивности. Тремя законами Деландра обнимаются всѣ достигнутые до сихъ поръ успѣхи въ изслѣдованіи строенія полосатыхъ спектровъ. Для полноты можно еще упомянуть о нѣкоторыхъ работахъ, сдѣланныхъ съ цѣлью найти какія-либо зависимости между различными полосатыми спектрами. Таковы работы Хартлей, Фабри и другихъ <sup>1)</sup>. Но результаты таковыхъ работъ заключаются въ указаніи намековъ на существованіе нѣкоторыхъ зависимостей между значеніями постоянныхъ, напримѣръ,  $A, B, C$  въ формулѣ (3), и никакого общаго значенія пока не имѣютъ.

Степень пригодности законовъ Деландра опредѣляли Кайзеръ, Рунге, Тиле, Эмсъ и другіе, и теперь можно сказать, что эти законы въ общихъ чертахъ несомнѣнно выясняютъ строеніе многихъ спектровъ. Но нельзя видѣть въ нихъ настоящихъ законовъ, выражающихъ дѣйствительныя закономерности въ спектрахъ.

II. Въ точно такомъ же положеніи находятся и теоретическія изслѣдованія строенія спектровъ, изъ которыхъ одни задаются цѣлью разрѣшить вопросъ въ цѣломъ, другія—объяснить по крайней мѣрѣ какую-нибудь часть наблюдаемыхъ фактовъ. Эти попытки теоретическаго характера раздѣляются на двѣ группы. Одни теоретики желаютъ непосредственно выяснять наблюдаемыя закономерности въ спектрахъ. (Сtoney, Луманъ, Джинсъ, Сутерлендъ). Другіе же изслѣдуютъ возможные колебанія различныхъ тѣлъ или системъ тѣлъ, отыскивая аналогіи между ними и серіями линій или другими закономерностями въ спектрахъ (Колачекъ, Рэйлей Рикке). Но нельзя назвать эти попытки успѣшными. Нѣкоторые изъ нихъ могутъ еще объяснить какую-нибудь одну часть изъ наблюдаемыхъ закономерностей, но ни одна не въ состояніи объединить всѣ имѣющіяся въ спектрѣ правильности. Вообще, гораздо болѣе легкимъ представляется объясненіе или сведеніе къ какой-нибудь теоріи (при помощи введенія нужныхъ *ad hoc* гипотезъ) правильностей линейчатыхъ спектровъ, и большая часть указанныхъ выше теорій относится именно къ линейчатымъ спектрамъ. Наиболѣе заслуживаетъ вниманія теорія Колачека <sup>2)</sup>. Колачекъ разсматриваетъ лектромагнитныя колебанія въ проводящей сферѣ, которая погружена въ діэлектрически поляризующійся эфиръ. Отдѣльныя возможные колебанія принимаются за спектральныя линіи. Колачекъ находитъ, что они образуютъ

<sup>1)</sup> Hartley and Ramage. Doubl. Trans. 1901, p. 369. Fabry. Jour. de Ph 4, p. 150. 1905.

<sup>2)</sup> Kolacek. Wied. An. 58, p. 271. 1896.

серіи двойныхъ линій, которыя могутъ имѣть или постоянныя, или убывающія разности чиселъ колебаній, что соотвѣтствуетъ или побочнымъ, или главнымъ серіямъ спектровъ щелочныхъ металловъ. Происхожденіе этихъ двойныхъ линій Колачекъ видитъ въ томъ, что «діэлектрическая междуатомная постоянная гораздо больше, чѣмъ въ окружающемъ эфирѣ». Обѣ составляющія дублета (двойной линіи) имѣютъ различное происхожденіе. Одна изъ нихъ зависитъ отъ колебаній, связанныхъ съ переменными электрическими, но неизмѣнными магнитными поверхностными массами. Другая же изъ составляющихъ дублета наоборотъ обусловлена смѣщеніями магнитныхъ массъ.

Изъ изслѣдованій Колачека можно вывести формулу, аналогичную формулѣ Кайзера и Рунге для линейчатыхъ спектровъ <sup>1)</sup>).

$$K = \frac{1}{\lambda} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}.$$

Колачекъ вычисляетъ, что главныя серіи должны происходить отъ иначе построенныхъ комплексовъ атомовъ, чѣмъ тѣ, отъ которыхъ происходятъ побочныя серіи. Масса первыхъ должна быть въ 1,6 разъ меньше, чѣмъ послѣднихъ.

Такова въ общихъ чертахъ теорія Колачека. Она довольно хорошо согласуется со многими наблюденіями. Противъ этой теоріи говоритъ то, что, согласно этой теоріи, линіи какой угодно серіи не стремятся къ какому-либо предѣлу, предѣльному мѣсту въ спектрѣ, дальше котораго уже нѣтъ линій этой серіи: но линіи серіи должны, постепенно ослабляясь, расходиться въ безконечность. Послѣднее же заключеніе не согласно съ наблюденіями Эвершеда <sup>2)</sup>.

Авторы многихъ теорій заняты главнымъ образомъ изысканіемъ спеціального строенія молекулъ. Такъ, напримѣръ, Джинсъ <sup>3)</sup> представляетъ себѣ, что атомъ состоитъ изъ концентрическихъ оболочекъ, заполненныхъ попеременно то положительными, то отрицательными электронами, и находить, что при такомъ предположеніи спектры, испускаемые этими комплексами, должны состоять изъ серій линій различнаго рода; эти серіи Джинса построены точно также, какъ и наблюдаемыя серіи. Каждая оболочка атома даетъ двѣ такихъ серіи.

Несмотря на чрезвычайную свою искусственность, это представленіе интересно въ томъ отношеніи, что къ подобному представленію о строеніи атома пришелъ также Фойгтъ <sup>4)</sup>, причемъ не изъ спектроскопическихъ наблюденій, но изъ наблюденій вліянія механическихъ и термическихъ деформаций на оптическія свойства тѣлъ.

Сущующія теоріи оказываются въ сущности чрезвычайно мало приложимыми къ полосатымъ спектрамъ. Наиболѣе удовлетворительныя изъ нихъ не въ состояніи даже подойти къ истинной структурѣ полосатыхъ спектровъ. Излагающаяся, напримѣръ въ теоріи Луманна <sup>5)</sup>, структура

<sup>1)</sup> Кордышъ. Физ. Обзор. 1905. 201.

<sup>2)</sup> l. c. Физ. Обзор. 1905, p. 201.

<sup>3)</sup> Jeans. Phil. Mag., p. 421. 1901.

<sup>4)</sup> Voigt. Ann. d. Phys. 6, p. 459. 1091.

<sup>5)</sup> Jaumann. Wied. An. 53. p. 836. 1894.



полосатыхъ спектровъ далеко не всегда согласуется съ дѣйствительно наблюдаемыми фактами. Поэтому можно сказать, что до сихъ поръ нѣтъ еще ни одной теоріи <sup>1)</sup>, которая была бы въ состояніи объять не только всѣ имѣющіяся наблюденія, формулируемыя 3-мя законами Деландра, но даже хотя бы какую-нибудь часть наблюденій, хотя бы одинъ законъ Деландра. Этого, впрочемъ, слѣдовало и ожидать, ибо и экспериментальная сторона этихъ явленій находится лишь въ зародышѣ — въ настоящее время имѣется лишь нѣсколько болѣе или менѣе удовлетворительныхъ фотографій полосатыхъ спектровъ, съ помощью которыхъ можно было произвести надежныя измѣренія длинъ волнъ. До сихъ поръ не существуетъ еще даже какого-либо малѣйшаго указанія, почему съ усложненіемъ структуры испускающей частицы <sup>2)</sup>, идущимъ параллельно съ измѣненіемъ типа спектровъ, происходятъ такія коренныя измѣненія, какъ различное отношеніе линій полосатаго и линейчатаго спектровъ къ измѣненію давленія и къ вліянію магнетнаго поля. Даже относительно простѣйшихъ вопросовъ мы не знаемъ ничего. Напримѣръ, существуетъ ли какая-либо зависимость, почему полосы (или серіи) расходятся то въ сторону большихъ, то въ сторону меньшихъ длинъ волнъ? Зависитъ ли отъ природы соли появленіе то паръ (дублетовъ), то триплетовъ линій? Слѣдуетъ ли число полосъ (или серій), объединяющихся въ одну группу, какой-либо закономерности? Существуетъ ли какая-нибудь разниа между полосатыми спектрами отъ элементовъ и отъ химическихъ соединений?

Можно привести еще цѣлый рядъ другихъ вопросовъ, которые ожидаютъ отвѣта. Отвѣты на поставленные вопросы необходимы, и безъ нихъ невозможно никакой правильной теоріи полосатыхъ спектровъ. Между тѣмъ, если будетъ найдена возможность ориентироваться въ явленіи полосатыхъ спектровъ, то одновременно прольется свѣтъ и на многіе другіе вопросы физики и астрофизики. Поэтому, экспериментальная разработка поставленныхъ вопросовъ представляется дѣломъ первостепенной важности. Благодаря обилію открывающихся вопросовъ область изученія спектровъ полосъ представляетъ широкое поле для многихъ изслѣдованій, обезпечивая на многіе годы и для многихъ изслѣдователей обильный и благодарный матеріалъ.

*Л. Кордышъ.*

<sup>1)</sup> Можно указать на слѣдующія работы, появившіяся въ послѣднее время по вопросу о происхожденіи полосатыхъ спектровъ: Deslandres. C. R. 137, p. 1013. 1903; Stark. Ann. d. Phys. 16, p. 490. 1905.

<sup>2)</sup> Кордышъ. Ж. Р. Ф. О. 38 [1], p. 96. 1906.



## Жидкіе кристаллы.

I. Несмотря на 17 лѣтнюю давность, которая имѣется за жидкими кристаллами, вопросъ этотъ стоитъ и до сихъ поръ почти неподвижно. Благодаря исключительной энергіи, съ которой создатель теоріи жидкихъ кристалловъ, проф. Леманъ, защищаетъ свою точку зрѣнія, несмотря на замѣтное равнодушіе ученаго общества къ поставленной Леманомъ проблемѣ, ему удалось добиться того, что теперь назначена особая коммиссія подъ предѣдательствомъ Фантъ-Гоффа, для установленія самого факта—существуютъ или нѣтъ жидкіе кристаллы.

Въ виду такого положенія дѣлъ не безынтересно просмотрѣть матерьялы, нѣбующійся по данному вопросу.

Особенная трудность въ самой постановкѣ его лежитъ въ томъ, что главные противники—Леманъ и Тамманъ, борются разнымъ оружіемъ, оставляя возраженія другъ друга безъ особаго вниманія. Леманъ, изобрѣтатель кристаллизаціоннаго микроскопа <sup>1)</sup>, въ который ему, благодаря особой комбинаціи нагрѣванія и охлажденія, удается слѣдить за самымъ процессомъ кристаллизаціи, придаетъ этому инструменту огромное значеніе и дѣйствительно, ему удалось за 16 лѣтъ накопить почти безграничный микроскопическій матерьялъ, который пополняется съ каждымъ годомъ.

Тамманъ, критически относясь къ этому методу, въ принципѣ не считаетъ существованіе жидкихъ кристалловъ невозможнымъ, но съ термодинамической точки зрѣнія, на основаніи данныхъ, полученныхъ имъ самимъ и другими, считаетъ возможнымъ признать «жидкіе металлы» (терминъ этотъ онъ всегда пишетъ въ кавычкахъ) эмульсіей, тѣ же оптическія явленія, на которыя главнымъ образомъ опирается Леманъ, онъ готовъ признать оптическимъ обманомъ <sup>2)</sup>.

Нѣсколько затрудняется вопросъ еще тѣмъ, что Лемана сильно воодушевляетъ подвижность видимыхъ имъ въ микроскопъ жидко-кристаллическихъ образованій. Онѣ могутъ сливаться, разбиваться на самостоятельные индивидуумы и т. д. <sup>3)</sup>. Все это заставляетъ Лемана въ популярной литературѣ, (перу Лемана принадлежитъ много популярныхъ статей), систематически употреблять терминъ «живые кристаллы», а въ своихъ ученыхъ статьяхъ онъ непрерывно возвращается къ вопросу о строеніи живого организма, о наслѣдственности, о протоплазмѣ и т. д. Въ виду того, что споръ, такимъ образомъ, ведется въ разныхъ плоскостяхъ, чрезвычайно затрудняется прямая постановка вопроса.

Нѣсколько иную позицію занимаетъ послѣдователь Лемана — Шенкъ, авторъ многочисленныхъ изслѣдованій по термодинамикѣ жидкихъ кри-

<sup>1)</sup> Lehmann. *Molecularphysik* 1 p. 119. 1888. *Flüssige Kristalle*, p. 27. 1904.

<sup>2)</sup> Tammann. *Ann. d. Ph.* 1 p. 525. 1904, 19, p. 421. 1906.

<sup>3)</sup> Напр. Lehmann. *Ann. d. Ph.* 20, p. 68. 1906.

сталловъ. Къ положенію, занимаемому этимъ ученымъ, мы еще вернемся ниже.

II. Самая постановка вопроса Леманомъ <sup>1)</sup> и его послѣдователями вкратцѣ такова.

Есть рядъ кристаллическихъ тѣлъ, сравнительно небольшой (21), преимущественно болѣе или менѣе сложные органическіе препараты (напр. Cholesterylbenzoat, p.-Azoxyanisol, p.-Azoxyphenetol, Ammoniumoleat и др.), которые при нагреваніи не сразу плавятся въ изотропную прозрачную жидкость, но сначала даютъ мутную жидкость, которая лишь при дальнѣйшемъ нагреваніи, достигнувъ нѣкоторой вполне определенной температуры внезапно просвѣтляется. Промежуточная мутная фаза должна быть признана жидкой, такъ какъ вязкость ея немногимъ больше (а у двухъ препаратовъ даже меньше), чѣмъ у воды. Эти мутныя среды отличаются слѣдующими особенностями. Разсматриваемыя въ микроскопъ онѣ представляются собраніемъ огромнаго числа частицъ, обладающихъ иногда только округлой, иногда же чисто шаровой формой. Для подобнаго разсмотрѣнія не годится чистый препаратъ. Чтобы наблюдать отдѣльныя капли, предпочитаютъ погружать ихъ въ иную среду, напр. въ расплавленный каинфоль.

Первыя образованія признаются Леманомъ за текучіе кристаллы (Fließende Kristalle), тогда какъ послѣднія за безусловно жидкіе (Flüssige). Причину округлости Леманъ видитъ въ поверхностномъ натяженіи, можемъ въ большей (у жидкихъ) или въ меньшей (у текучихъ) степени побуждать стремленіе кристалла къ нѣкоторой кристаллографической формѣ. Однако, у менѣе текучихъ препаратовъ (по Леману) удастся опредѣлить эту форму.

Разница между этими группами—количественная.

Разсматриваемыя въ простомъ, а также въ поляризованномъ свѣтѣ образованія эти обнаруживаютъ своеобразные красочные и тѣновые рисунки.

Въ поляризованномъ свѣтѣ, между прочимъ, замѣчается явленіе двойного лучепреломленія, сказывающагося въ появленіи окраски кристалловъ, а также темныхъ фигуръ въ формѣ крестовъ, какъ у обыкновенныхъ одноосныхъ кристалловъ — и другихъ—болѣе или менѣе сложныхъ фигуръ.

Текучіе кристаллы, приходя во взаимное соприкосновеніе, по большей части оказываютъ воздѣйствіе другъ на друга, устанавливаясь параллельно, послѣ чего сливаются въ одинъ общій кристаллъ. Однако не всегда это бываетъ такъ. Часто кристаллы, встрѣчаясь подъ угломъ въ  $90^\circ$  такъ и сливаются въ этомъ перекрещенномъ видѣ; часто они образуютъ двойники, иногда тройники и т. д.; наконецъ, иногда, особенно въ присутствіи воздушныхъ пузырьковъ, они охватываютъ такой пузырекъ кольцомъ, образуя я нѣчто вродѣ сферокристалла.

Совокупность всѣхъ этихъ разнообразныхъ возможностей объясняетъ тѣ отступленія, которыя замѣчаются въ жиддокристаллической массѣ по

<sup>1)</sup> Главнымъ образомъ по книгамъ; Lehmann. Flüssige Kristalle. Leipzig. 1904. Schenk. Kristallinische Flüssigkeiten. Leipzig. 1905.



сравненію съ обычными кристаллами. Нѣсколько правильнѣе явленіе поляризаціи въ чисто жидкихъ кристаллахъ. Однако и здѣсь возможны осложненія, напр. вызываемыя вращеніемъ кристалла въ конвекціонномъ потокѣ (замѣчательно, что вращеніе это всегда происходитъ въ одну и ту же сторону). Результатомъ этого вращенія является то, что напр. черный крестъ, наблюдаемый въ поляризованномъ свѣтѣ у неподвижнаго кристалла начинаетъ завиваться въ спираль, образуя иногда столь много витковъ, что отъ первоначальнаго креста не остается слѣда.

Прибавляя сюда явленіе дихронизма, свойственное нѣкоторымъ кристалламъ; и цвѣтныя явленія, свойственныя мутнымъ средамъ въ зависимости отъ диффракціи, мы получаемъ весьма сложную (и порою запутанную) картину оптическихъ явленій, обнаруживаемыхъ этими кристаллами въ полѣ кристаллизационнаго микроскопа.

Леманъ въ своей книгѣ приводитъ до 200 фотографій съ натуры, и въ каждой его новой статьѣ имѣется нѣсколько аналогичныхъ изображеній.

III. Итакъ—представляется вопросъ: Что такое эти образованія. Дѣйствительно ли это кристаллы, или нѣтъ.

Вопросъ распадается на 2: 1) Возможны ли подобныя оптическія явленія въ некристаллической средѣ, и 2) если возможны, то данныя средину суть ли все-таки кристаллическія, или нѣтъ.

На первый вопросъ мы въ литературѣ не находимъ категорическаго отвѣта; какъ уже было указано, Тамманъ допускаетъ, что подобныя оптическія явленія могутъ быть всегда наблюдаемы въ условіяхъ микроскопическихъ наблюденій, особенно если дѣйствуютъ натяженія у покровнаго стекла, а самъ Леманъ указываетъ, что явленія двойного преломленія какъ бы приурочены къ опредѣленнымъ частямъ покровныхъ стеколъ, и перемежаются вмѣстѣ съ ними <sup>1)</sup>. На это Леманъ возражаетъ <sup>2)</sup>, что явленія двойного преломленія не только имъ установлены, но и измѣренны коэффициенты преломленій обыкновеннаго и необыкновеннаго луча—и разница = 0,3 для одного и 0,4 для другого кристалла.

По второму пункту матерьялъ довольно богатый. Прежде всего не вѣроятно существованіе весьма пластичныхъ кристалловъ, подобныхъ іодистому серебру, а, слѣдовательно, экстраполируя, можно допустить и существованіе кристалловъ жидкихъ.

Но, спрашивается, какія же въ нихъ еще останутся признаки кристалличности, разъ оптическія особенности подвергаются сомнѣнію, а кристаллическая форма и упругость заведомо отсутствуютъ.

Наибольшее количество изслѣдованій направлено здѣсь на точку просвѣтленія жидкихъ кристалловъ, когда мутная среда превращается въ однородную прозрачную.

Если это есть дѣйствительно переходъ изъ одного состоянія въ другое, то ему должно соответствовать извѣстное количество скрытой теплоты перехода.

<sup>1)</sup> Lehmann. Flüss. Krist., p. 87.

<sup>2)</sup> Lehmann. Zeitschrift für Elektrochemie. 1905. S. 955 и Ann. d. Ph. 18, p. 796. 1905.



Дѣйствительно, приверженцы теоріи жидкихъ кристалловъ <sup>1)</sup> наблюдали и опредѣляли эту теплоту (0,68 cal для одного, и 1,57 cal для другого крист.) Противники же, напр. Ротарскій <sup>2)</sup> отрицають существованіе такой скрытой теплоты превращеній.

Въ виду столь противорѣчивыхъ данныхъ естественно возникаетъ вопросъ о чистотѣ и тождествѣ изучаемыхъ продуктовъ. Это опять-таки является такимъ пунктомъ, гдѣ чрезвычайно трудно достигнуть соглашенія. Тамманъ <sup>3)</sup> категорически утверждаетъ, что препараты, обладающіе свойствами жидкихъ кристалловъ, относятся къ легко диссоціирующимъ при длительномъ нагреваніи, причемъ продукты диссоціиціи могутъ, не растворяясь въ общей массѣ, остаться въ ней подвѣшенными въ видѣ жидкой эмульсіи. Основная его точка зрѣнія та <sup>4)</sup>, что мы здѣсь имѣемъ своеобразную систему. При низкихъ температурахъ имѣется прозрачный смѣшанный кристаллъ. При плавленіи наступаетъ диссоціиціи, но такъ какъ продукты диссоціиціи не растворяются во всѣхъ отношеніяхъ, то получается эмульсіи. При повышеніи температуры можетъ быть достигнута критическая точка (напр. для фенала и воды), когда наступаетъ растворимость во всѣхъ отношеніяхъ, а слѣдовательно жидкость просвѣтляется.

Подобныя смѣси термодинамически вполне возможны и могутъ себя вести подобно «жидкимъ кристалламъ». Также можетъ оказаться затруднительнымъ эмульсію эту очистить фильтраціей, центробѣжной машиной и даже (при извѣстныхъ условіяхъ) перегонкой. Опыты надъ р. Azoxianisol'омъ подтверждаютъ мнѣніе Таммана.

На эти и подобныя нападки защитники теоріи жидкихъ кристалловъ отвѣчаютъ обвиненіями въ нечистотѣ обследованныхъ продуктовъ, но такъ какъ интересующимъ насъ тѣламъ дѣйствительно свойственъ легкій распадъ, то получается довольно произвольный критерій «чистоты» и «нечистоты» продукта. Часто само спорное явленіе оказывается рѣшающимъ въ этомъ спорѣ.

Изъ другихъ свойствъ жидкихъ кристалловъ останавливается на себѣ вниманіе отсутствіе какого бы то ни было скачка въ діэлектрической постоянной при прохожденіи черезъ точку просвѣтленія. Абеггъ показалъ, что всякое затвердѣваніе вызываетъ рѣзкія измѣненія въ діэлектрической постоянной.

Этими данными школа Лемана пользуется, чтобы показать, что въ мутной средѣ нѣтъ подвѣшенныхъ твердыхъ частицъ, какъ то предполагаетъ Квинке.

По Квинке изучаемыя мутныя среды суть жидкости, въ которыхъ подвѣшены твердыя тѣльца, какъ бы смазанныя (вродѣ масла) пленкой изъ продуктовъ распада. Эта «смазка» дѣлаетъ частицы удобоподвижными.

Отсутствіе скачка въ діэлектрической постоянной является такимъ образомъ какъ бы опроверженіемъ идеи Квинке. Нельзя однако не признать, что

<sup>1)</sup> Schenk u. Schneider. Zeitschr. f. Ph. Ch. 18, p. 285. 1899.

<sup>2)</sup> Rotarsky u. Zemčuznij. Ann. d. Ph. 17, p. 185. 1905.

<sup>3)</sup> Tammann. Ann. d. Ph. 8, p. 103. 1902.

<sup>4)</sup> Tammann. Ann. d. Ph. 19, p. 421. 1906.

если это есть возраженіе Квинке, то, быть можетъ, это плохое возраженіе Тамману, ибо въдь въ моментъ просвѣтленія рѣзко мѣняются оптическія свойства, а діэлектрическая постоянная охотно мѣняется параллельно оптическимъ свойствамъ.

Далѣе имѣется чрезвычайно богатый матерьялъ о вліяніи подмѣсей и давленія на точку просвѣтленія. Нельзя однако не согласиться съ Тамманомъ, что весьма подобныя вліянія должны наблюдаться и относительно точки просвѣщенія эмульсій при извѣстномъ расположеніи термодинамическихъ діаграммъ, которыя, какъ извѣстно, Тамманъ считаетъ наилучшимъ изображеніемъ вещества. Таково, по нашему крайнему разумѣнію, положеніе дѣла теперь.

Что жидкіе кристаллы могутъ существовать — это готовы признать почти всѣ. Что данныя образованія суть жидкіе кристаллы, противъ этого имѣются весьма сильныя возраженія.

IV. Но самый вопросъ о существованіи жидкихъ кристалловъ для Лемана чрезвычайно важенъ со слѣдующихъ точекъ зрѣнія. Леманъ вообще стоитъ въ оппозиціи къ термодинамическимъ концепціямъ. Прежде всего онъ не согласенъ съ взглядомъ Таммана — Оствальда, согласно которому твердыми тѣлами признаются лишь тѣла кристаллическія, тогда какъ тѣла аморфныя (стекло), мы должны признать лишь чрезвычайно вязкими жидкостями.

Къ такому взгляду физико-химиковъ приводитъ главнымъ образомъ отсутствіе у аморфныхъ тѣлъ опредѣленной точки плавленія (предшествуетъ размягченіе), фактъ, который затрудняетъ отвѣтъ на вопросъ, въ какой моментъ тѣло стало твердымъ. Въ связи съ этимъ стоитъ и то обстоятельство, что у этихъ тѣлъ нѣтъ теплоты плавленія, и всѣ діаграммы, испытывающія разрывъ при плавленіи, для аморфныхъ тѣлъ протекаютъ сплошно.

Леманъ же отстаиваетъ упругостную точку зрѣнія, находитъ термодинамическія соображенія не цѣлесообразными, выставляя въ качествѣ парадокса, такое возраженіе: по Тамману, кристаллическая жидкость, налитая въ стаканъ, — есть твердое тѣло (кристаллъ) въ жидкомъ сосудѣ (аморфное стекло).

Леманъ настаиваетъ, что не кристалличность, но отсутствіе предѣла упругости (способность, хотя бы и чрезвычайно медленно, поддаваться ничтожнѣйшей силѣ) характерно для жидкости; напротивъ того, кристалличность совсѣмъ не характерна для твердаго тѣла, и кристаллъ вполне можетъ быть жидкимъ въ смыслѣ Лемана. Однако, не имѣемъ ли мы здѣсь дѣла съ двумя опредѣленіями, изъ которыхъ каждое соотвѣтствуетъ кругу идей, среди которыхъ оно возникло. Нуженъ ли, и плодотворенъ ли тутъ споръ?..

Далѣе Леманъ совершенно не согласенъ съ идеей Фантъ-Гоффа о твердыхъ растворахъ, согласно которой въ твердыхъ тѣлахъ могутъ происходить процессы, обусловленные осмотическимъ давленіемъ и проницаніемъ однихъ твердыхъ тѣлъ въ другія. Имѣющіеся факты Леманъ объясняетъ либо простой поверхностной абсорпціей, либо механическимъ ввѣдреніемъ однихъ молекулъ въ другія, во время роста кристалла.

Наконецъ, Леманъ не признаетъ правила фазъ на слѣдующихъ основаніяхъ. Онъ не считаетъ такъ называемыя различныя агрегатныя состоянія (газъ, жидкость, твердое тѣло) просто различными «фазами»



одного и того же молекулярнаго состава. Онъ полагаетъ, что во всѣхъ этихъ «фазахъ» мы имѣемъ всякій разъ новыя молекулы, ибо одна и таже молекула не можетъ давать разныхъ тѣлъ. Такимъ образомъ всякая «фаза» по Леману состоитъ изъ новыхъ молекулъ, а, значитъ, является не фазой, а такъ называемымъ компонентомъ <sup>1)</sup>.

Впрочемъ эти молекулы могутъ взаимно превращаться другъ въ друга. Такъ въ жидкой аморфной водѣ присутствуютъ растворенныя кристаллы твердой воды (льда). Когда концентрація ихъ дѣлается слишкомъ велика съ пониженіемъ температуры, онѣ осѣдаютъ, и вода «замерзаетъ».

Такимъ образомъ, резюмируя, мы можемъ сказать:

Точка зрѣнія Лемана должна быть названа чисто молекулярной. Всякія термодинамическія конценціи встрѣчаютъ въ немъ систематическую оппозицію.

Брызнетъ ли истина изъ этого столкновенія мнѣній, покажетъ, надѣмся, ближайшее будущее.

А. Д.

### Современное положеніе фотохиміи.

Вопросъ о вліяніи свѣта на теченіе химическихъ реакцій, несмотря на весьма важное значеніе его, разобранъ весьма мало, хотя Фреми въ *Encyclopédie Chimique* еще въ 1889 году собралъ много фактовъ такого вліянія свѣта. Причина лежитъ, повидимому, въ томъ, что на этотъ вопросъ смотрѣли преимущественно съ качественной стороны и довольствовались констатированіемъ фактовъ, но не старались проникнуть въ сущность явленія. И въ самое послѣднее время въ этой области произведено весьма много работъ, главнымъ образомъ для разъясненія важнаго для техники и науки фотографическаго процесса. Но и эти работы весьма мало разъяснили этотъ сложный вопросъ; все болѣе и болѣе становится необходимымъ пересмотрѣть внимательнѣе соотношеніе между свѣтомъ и матеріей.

Замѣтимъ прежде всего, что изслѣдованіе химическихъ реакцій далеко не такъ просто и требуетъ выработки специальныхъ методовъ. Для изученія вліянія любого агента необходима возможность вліять имъ въ определенной постоянной мѣрѣ на всѣ молекулы реагирующей смѣси.

Это условіе сравнительно легко выполняется при работѣ съ газами, когда конвекціонныя потоки перемѣшиваютъ смѣсь. Вотъ почему одна только фотореакція, соединеніе хлора и водорода, хорошо изучена (Бунзеномъ и Роско). Для жидкостей это условіе труднѣе достижимо, такъ какъ свѣтъ дѣйствуетъ лишь на тѣ смѣси, которыя поглощаютъ какіе-либо лучи, и понятно, что глубокіе слои находятся въ иныхъ условіяхъ, чѣмъ наружныя, поглотившія часть энергіи.

<sup>1)</sup> Lehmann. Flüssige Kristalle, p. 240.



Здѣсь равенства условій можно бы достигнуть, примѣняя сильныя мѣшалки. Съ твердыми тѣлами это затрудненіе не легко избѣгнуть, и единственно возможно работать съ тонкими слоями вещества, что мы и имѣемъ въ случаѣ фотографическаго процесса.

Еще весьма важное замѣчаніе состоитъ въ томъ, что поглощаемая лучистая энергія отчасти можетъ перейти въ тепловую, и мы будемъ имѣть дѣло съ другимъ агентомъ. Кажется, далеко не всегда обращали вниманіе на это обстоятельство. Первый вопросъ фотохиміи—это вопросъ о томъ, какія реакціи подвержены вліянію свѣта. Есть основаніе предполагать, что всѣ, но, конечно, въ различной степени, и именно тѣмъ сильнѣе, чѣмъ болѣе поглощаютъ свѣтъ продукты, вступающіе въ изучаемую реакцію. Такъ озонъ, поглощающій фіолетовые и оранжевые лучи, сильнѣе окисляетъ, чѣмъ прозрачный кислородъ. Слабый сравнительно окислитель іодъ дѣйствуетъ быстрѣе на свѣту, чѣмъ очень нестойкая и легко отдающая кислородъ надсѣрная кислота. Повидимому, самая реакція не имѣетъ столь важнаго значенія, потому что напр. хромовая кислота всегда сильнѣе окисляетъ на свѣту независимо отъ восстановителя; то же можно сказать и про дѣйствіе хлора.

Обращаясь къ вопросу о вліяніи свѣта на химическія реакціи, мы имѣемъ дѣло съ двумя различными явленіями: 1) реакціи необратимыя при данной температурѣ и 2) реакціи обратимыя.

Что касается до первыхъ напр. соединенія хлора съ водородомъ, то, повидимому, свѣтъ лишь нарушаетъ равновѣсіе системы, и реакція идетъ до конца въ сторону наибольшей устойчивости, такъ что дѣйствіе свѣта на смѣсь хлора и водорода подобно дѣйствію губчатой платины на гремучій газъ. Нѣчто подобное замѣчено и для нѣкоторыхъ процессовъ органической химіи.

Въ болѣе интересномъ случаѣ—вліянія на обратимыя реакціи свѣтъ иногда дѣйствуетъ обратно—удаляя систему отъ равновѣсія.

Таковы грандіозные фотохимическіе процессы въ растеніяхъ, превращающихъ  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  въ клѣтчатку. Большое количество тепла, выделяющагося при обратномъ процессѣ, всѣмъ извѣстно.

Въ органической фотохиміи изученъ цѣлый рядъ реакцій, но многія изъ нихъ отличаются чрезвычайною сложностью, и дѣлать какіе либо выводы изъ нихъ не такъ просто.

Обращаясь къ изслѣдованіямъ фотографическаго процесса, мы могли бы надѣяться на большую ясность, но оказывается, что многочисленныя работы съ каждымъ днемъ приносятъ факты, затрудняющіе разъясненіе этого процесса.

Какъ извѣстно, процессъ состоитъ въ томъ, что подвергнутый дѣйствію свѣта слой бромистаго (хлористаго или іодистаго) серебра при послѣдующемъ дѣйствіи восстановителей чернѣетъ отъ выдѣленнаго металлическаго серебра.

При разсмотрѣніи этого процесса возникаютъ слѣдующіе вопросы:

1) Въ какомъ видѣ находится вещество на пластинкѣ до дѣйствія свѣта? Галогидное серебро надо чѣмъ нибудь (коллодіумомъ, желатиной) прикрѣпить къ стеклу и оно можетъ образовать соединеніе съ прикрѣпляющимъ веществомъ.

2) Какіе лучи свѣта дѣйствуютъ на пластинку, и что кромѣ свѣта можетъ дѣйствовать подобно ему?

3) Какія измѣненія происходятъ въ пластинкѣ подѣ влияніемъ свѣта, т. е. изъ чего состоитъ скрытое изображеніе?

4) Какъ протекаетъ процессъ проявленія? Этотъ вопросъ очень важенъ потому, что, работая надъ тонкими пластинками, нельзя пользоваться анализомъ ихъ, и единственный способъ судить о составѣ скрытаго изображенія—изучать ходъ реакцій проявленія.

Судя по изслѣдованіямъ Миса и Шеннарда эмульсіонный слой броможелатинныхъ пластинокъ состоитъ изъ пѣнисто-образной массы, въ ячейкахъ которой находятся мельчайшія зерна бромистаго серебра или, что весьма вѣроятно, его соединенія съ желатиной. Была даже предложена теорія, что при экспозиціи кислородъ окисляетъ это соединеніе. Но въ настоящее время доказано, что процессъ идетъ такъ же и въ пластинкахъ, лишенныхъ органическаго вещества.

Что касается до дѣйствія лучей свѣта, то извѣстно, что наиболѣе активна фіолетовая сторона спектра. Впрочемъ, пластинку легко сдѣлать чувствительною и къ остальнымъ лучамъ; стоитъ лишь прибавить къ эмульсіи вещество, поглощающее данные лучи, такъ какъ только тѣ лучи могутъ дѣйствовать, которые поглощаются. Такими сенсibilизаторами являются анилиновые (преим. красныя) краски. Сложныя органическія соединенія. Есть очень важное указаніе, что эти краски образуютъ съ галониднымъ серебромъ химическое соединеніе. Кромѣ свѣта, на пластинку могутъ дѣйствовать цѣлый рядъ реагентовъ, таковы: лучи Рентгена, лучи Ленарда, лучи  $\beta$  и  $\gamma$  бромистаго радія и другихъ радиоактивныхъ веществъ.

Изъ химическихъ дѣятелей дѣйствуютъ на пластинку:

1) Возстановители, т. е. вещества, обладающія болѣе положительнымъ потенциаломъ, чѣмъ галонидное серебро <sup>1)</sup>.

2) Окислители, какъ напр. перекись водорода. Понять влияніе ихъ очень трудно, возможно предполагать появленіе перекиси или оксидобромида серебра. В Меркенсѣ указываетъ на отличіе скрытаго изображенія, полученнаго дѣйствіемъ  $H_2O_2$ . Полученное при дѣйствіи свѣта начинаетъ проявляться съ поверхности, а при дѣйствіи  $H_2O_2$  изъ глубины слоя.

3) Вещества, переводящія серебро въ труднѣе растворимое соединеніе, напр. сульфиды, дающія  $Ag_2S$ . Не имѣетъ ли значеніе разниця легкости возстановленія этого соединенія и бромистаго серебра?

4) Растворители, могущіе дать комплексныя соединенія  $AgBr$ .

5) Наконецъ, рядъ казалось бы индифферентныхъ тѣлъ, напр. пробка, дерево, алюминій, магній, эфирныя масла и т. д. <sup>2)</sup>.

Изслѣдованія Меркенса и Расселя показали, что въ случаѣ металловъ и органическихъ веществъ, окисляемыхъ на воздухѣ, несомнѣнно присутствіе перекиси водорода. Шершавая пластинка магнія давала отпечатокъ

<sup>1)</sup> J. Bredig. Eder's Jahrb. d. Phot. 1895. p. 19. R. Luther. Z. Ph. Ch. 30. p. 628 1899.

<sup>2)</sup> Russel. Eder's Handb. d. Phot. 1900. p. 338. Bogoiavlensky. Z. für Wiss. Phot. 1, p. 384. 1903.



на фотографической пластинкѣ, но если магній обмытъ ѣдкимъ кали, водой и высушить, то въ пустотѣ онъ не оказываетъ никакого вліянія на фотогр. слой.

Третій вопросъ, изъ чего состоитъ скрытое изображеніе, есть основной вопросъ всей фотографической химіи. Отвѣтить на него чрезвычайно трудно; возможно, что въ случаѣ разныхъ причинъ, вызвавшихъ скрытое изображеніе, и составъ его иной.

Но вообще возможны слѣдующія предположенія: образованіе пизшаго галоиднаго соединенія, оксидида серебра, металлическаго серебра, и наконецъ аллотропическаго видоизмѣненія галоиднаго серебра.

Чтобы не получилось, соединеніе должно быть легче восстанавливаемо, чѣмъ исходный продуктъ. По вышеуказаннымъ причинамъ нельзя примѣнить анализа этого соединенія. Остается или изслѣдовать потенциалы галоиднаго серебра, измѣненнаго вліяніемъ свѣта (такъ работалъ Лютеръ и пришелъ къ заключенію, что существуетъ низшій хлоридъ серебра — вѣроятно,  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ); или изслѣдовать вліяніе различныхъ реагентовъ напр. азотной кислоты на скрытое изображеніе. Такъ работаютъ Ж. М. Эдеръ и Люппо Крамеръ. Ихъ безконечныя работы установили лишь, что скрытое изображеніе *не состоитъ* изъ зачатковъ металлическаго серебра, на которыхъ осаждается восстановленное проявителемъ серебро (такъ называемая Silberkeim Theorie). Или, наконецъ, изслѣдовать продолжительность вліянія свѣта на пластинку, а такъ какъ это вліяніе можно изслѣдовать лишь рассматривая проявленные пластинки, то необходимо изслѣдовать самый процессъ проявленія. Въ самомъ дѣлѣ достаточно измѣнить немного составъ проявителя и время проявленія, чтобы получить иные результаты.

Разработка теорій проявленія оказалась очень сложной и была болѣе или менѣе разъяснена большими работами Хертера и Дриффилда <sup>1)</sup> въ 1890 г., проверенными и распространенными въ послѣднее время Мисомъ и Шеппардомъ <sup>2)</sup>.

Въ этихъ работахъ изучали прозрачность негативовъ послѣ известной экспозиціи и проявленія. Въ случаѣ, если свѣтъ прошелъ *с*т молекулъ, то отношеніе интенсивности прошедшаго свѣта  $J_x$  къ падающему на пластинку  $J$  будетъ

$$\frac{J_x}{J} = e^{-kct} = T,$$

гдѣ  $k$  коэффициентъ поглощенія; это и есть величина прозрачности негатива. Обратная величина

$$\frac{J}{J_x} = e^{kct} = O$$

есть степень густоты негатива. Величина  $kct$  т. е. произведеніе числа частицъ на единицѣ поверхности и коэффициента поглощенія и есть плотность негатива  $D$ .

<sup>1)</sup> Hurter and Driffeld Journ. of Soc. of Ch. Ind. 9, p. 455. 1890.

<sup>2)</sup> Scheppard and Mees. Proc. Roy. Soc. 74, p. 447; 76 A. p. 217. 1905. Zft. Wiss. Phot. 3, p. 282, 354, 1905. E. Scheppard. Z. Wiss. Phot. 3. p. 443. 1905.



Слѣдовательно:

$$T = e^{-D}$$

$$O = e^D$$

$$D = \lg_e O = -\lg_e T.$$

Зависимость плотности отъ количества вещества была провѣрена опытами Хертера и Дриффилда надъ слоями туши и индиго.

При изученіи процесса проявленія было установлено слѣдующее:

1) Количество серебра быстро увеличивается сначала, затѣмъ при постоянной скорости достигаетъ предѣла. Микроскопическія изслѣдованія показали, что проявленіе начинается съ тѣхъ зеренъ, которыя наиболѣе подверглись дѣйствию свѣта. Это—слои, лежащіе недалеко отъ поверхности пластинки. Число проявленныхъ зеренъ быстро возрастаетъ до максимума и до конца проявленія остается тѣмъ же самымъ, такъ что процессъ проявленія становится физическимъ, т. е. зерна увеличиваются вслѣдствіе осажденія на нихъ выдѣленного проявителемъ серебра.

2) Предѣлъ плотности негатива зависитъ только отъ экспозиціи (если исключить дѣйствіе проявителя на неосвѣщенную пластинку).

3) Скорость проявленія зависитъ лишь отъ концентраціи восстановителя, въ случаѣ неорганическихъ проявителей. (Мисъ и Шеппардъ работали со щавелевожелезными проявителями). Наоборотъ, пирогаллолъ и при увеличеніи концентраціи задерживаетъ проявленіе.

4) Бромистый калий (и вообще бромиды) оказываютъ сильное задерживающее вліяніе на скорость проявленія. Если количество бромида увеличивается въ геометрической прогрессіи, то скорости уменьшаются въ арифметической.

5) Усиленіе одинаково увеличивало плотность негатива.

6) Ослабленіе уменьшало гораздо сильнѣе менѣ плотныя мѣста.

Что касается до вліянія выдержки, то оказывается, что при малыхъ величинахъ ея, кривая плотностей медленно возрастаетъ, и повидимому количество выдѣленного серебра въ этотъ періодъ прямо пропорціонально времени, и контрастность снимковъ очень велика.

Въ слѣдующій періодъ *правильныхъ выдержекъ плотности пропорціональны логарифмамъ выдержки.*

И, наконецъ, въ періодъ передержки это правило снова нарушается: плотность стремится къ максимуму, послѣ котораго начинается уменьшеніе плотности, и можно получать вмѣсто негатива позитивы на пластинкахъ.

Хертеръ и Дриффилдъ изъ вида кривой нашли для средняго періода очень простое выраженіе для плотности негатива въ зависимости отъ D-величины интенсивности свѣта, времени  $t$  и величины  $i$ , характерной для пластинки, и называемой авторами инверсией

$$D = \gamma \lg \left( \frac{It}{t} \right) = \gamma \lg \frac{E}{i}.$$

Величину  $i$  очень легко найти для средней части кривой, зная плотности для двухъ экспозицій:

$$\lg i = \frac{D_2 \lg E_1 - D_1 \lg E_2}{D_2 - D_1}.$$

Изъ логарифма  $i$  легко получить его величину, которая и есть величина устойчивости пластинки. Чувствительность—величина обратная  $i$  и по некоторымъ основаніямъ дается выраженіемъ  $\frac{34}{i}$ .

Такъ напр. въ статьѣ Хертера и Дриффилда приведены кривыя для пластинокъ Ilford и получены изъ этихъ кривыхъ величины устойчивости и чувствительности.

	Инерція.	Чувствительность.
Ordinary	2	17
Rapid	1,4	24
Special Rapid	0,56	60

Изучая скорость проявленія, Мисъ и Шенпардъ нашли, что процессъ проявленія вполне сходенъ съ реакціями въ гетерогенной средѣ, такъ какъ мы имѣемъ дѣло съ жидкимъ проявленіемъ и твердымъ слоемъ бромосеребряной эмульсии.

Тогда, согласно теоріи, константа реакціи

$$k \equiv \frac{i}{t} \lg \frac{D_{\infty}}{D_{\infty} - D},$$

гдѣ  $D_{\infty}$  плотность при безконечно долгомъ проявленіи. Она оказалась достаточно постоянной.

Уравненіе было выведено въ предположеніи, что реакція протекаетъ, какъ восстановление галогиднаго серебра щавелевокислой солью закиси желѣза, что бромидъ уменьшаетъ скорость реакціи, увеличивая число галогидныхъ іоновъ, переводящихъ часть серебра въ растворенное бромистое, а затѣмъ и въ твердое, но главнымъ образомъ скорость реакціи зависитъ отъ скорости диффузіи сквозь слой, окружающій зерна бромистаго серебра. Впрочемъ, сравненіе скорости дѣйствій (активности) различныхъ желѣзныхъ проявителей:

Лимоннокислое желѣзо . . . . .	1,00
Фтористое желѣзо . . . . .	2,95
Щавелевокислое желѣзо . . . . .	48,75

показываетъ, что въ схемѣ Миса и Шенпарда упущены весьма важныя вліянія.

Мы нѣсколько подробнѣе остановились на изслѣдованіяхъ этихъ авторовъ, такъ какъ эти изслѣдованія имѣютъ чрезвычайно важное значеніе для фотографіи.

Для самаго интереснаго вопроса о строеніи скрытаго изображенія они дали очень мало, сдѣлавъ только наиболѣе вѣроятнымъ предположеніе, что скрытое изображеніе состоитъ изъ низшихъ галогидныхъ соединений. Такая теорія была еще давно предложена Шусцеля и Рателемъ <sup>1)</sup>, а позже разработана и подтверждена прекрасными изслѣдованіями Лютера <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Признавали фотоидидъ серебра въ скрытомъ дагерротипномъ изображеніи еще въ 1843 г. Eders Handbuch 2, p. 2.

<sup>2)</sup> Zeit. Phys. Chem. 30, p. 680. 1889.

Лютеръ пришелъ къ такому выводу, изучая потенціалы бромистаго серебра подъ вліаніемъ свѣта. Его теорія сомнительна лишь потому, что такой фотохлоридъ  $Ag_2Cl$  до сихъ поръ не былъ полученъ и вообще типъ  $Ag_4O$  для серебра подлежитъ большому сомнѣнію. Однако это единственно возможная теорія, такъ какъ противъ всѣхъ остальныхъ выставлены серьезныя возраженія.

Если эта теорія вѣрна, то повидимому мы снова встрѣчаемъ случай, что свѣтъ удаляетъ систему отъ устойчивости, такъ какъ въ темнотѣ галлоидное серебро можетъ весьма долго сохраняться. Въ опытахъ Кроне пластинки, завернутыя въ станіоль, сохранялись безъ измѣненія 12 лѣтъ.

Точно также изъ работы Р. Лютера и Ф. Вейгерта, слѣдуетъ, что подъ дѣйствіемъ свѣта антраценъ переходитъ въ діантраценъ. Въ темнотѣ обратно—діантраценъ переходитъ въ антраценъ. Замѣтимъ однако, что для перваго перехода необходимъ не только свѣтъ, но и высокая температура.

И такъ разсмотрѣніе очень обширной литературы не даетъ намъ возможности сдѣлать какіе либо опредѣленные выводы относительно фотореакцій. Въ самомъ началѣ я уже указалъ причины, почему такъ несовершенна разработка этой области.

Одно несомнѣнно, что свѣтъ вліяетъ на реакціи или измѣненія валентности (на степень окисленія), или полимеризаціи (переходъ бѣлаго фосфора въ красный, антрацена въ діантраценъ и т. д.). Такъ же несомнѣнно, что лишь тогда свѣтъ вліяетъ на реакцію, когда поглощается веществами, въ ней участвующими. Р. Лютеръ <sup>1)</sup> указываетъ, что поглощеніе свѣта какимъ либо веществомъ вообще не измѣняется, взято ли оно въ твердомъ, жидкомъ видѣ или весьма слабымъ растворомъ <sup>2)</sup>. А такъ какъ по закону Кирхгоффа оно поглощаетъ лишь тѣ лучи, которые способны испускать, то явленіе поглощенія аналогично явленію резонанса. Такъ какъ резонансъ предполагаетъ существованіе извѣстныхъ пространственныхъ соотношеній, то приходится предполагать извѣстное пространственное строеніе самихъ молекулъ тѣла. Р. Лютеръ указываетъ, что предположеніе о строеніи атомовъ изъ электроновъ, было бы очень удобно для объясненія этого факта. Но такъ какъ электроны молекулы стоятъ въ ближайшей связи съ тѣмъ, что называютъ валентностями, то дѣйствіе свѣта должно вліять на реакціи, измѣняющія величину валентности (окисленіе и восстановленіе), что и наблюдается на самомъ дѣлѣ. Реакціи полимеризаціи относятся сюда же, такъ какъ состоятъ въ замѣщеніи связей одного атома связями подобныхъ ему же.

*В. Курбатовъ.*

<sup>1)</sup> R. Luther. *Zft. Wiss. Phot.* 3, p. 257. 1905.

<sup>2)</sup> Конечно, если растворитель не повліялъ на его составъ.





**ЖУРНАЛЪ**  
**РУССКАГО**  
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО**  
**ОБЩЕСТВА**

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Съ 1869 по 1900 годъ подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

**Томъ XXXVIII.**

**ВЫПУСКЪ 9.**

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Тип. «В. Деманова—Наслѣдн.», Вознесен. пер. 27/8

1906.



# Дни засѣданій Русскаго Физико-Химическаго Общества въ 1906 году.

## Отдѣленіе Химіи.

5 января	27 апрѣля	5 октября
2 февраля	11 мая	2 ноября
2 марта	7 сентября	7 декабря.
6 апрѣля		

## Отдѣленіе Физики.

24 января	11 апрѣля	10 октября
14 февраля	9 мая	14 ноября
14 марта	12 сентября	12 декабря.

Въ виду все возрастающаго объема журнала и недостатка средствъ Общества редакція Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества позволяетъ себѣ обратиться къ гг. авторамъ съ покорнѣйшей просьбой писать свои статьи по возможности сжато и придерживаться, для облегченія печатанія и достиженія большаго однообразія, слѣдующихъ правилъ.

Рукописи должны доставляться въ совершенно готовомъ для печати видѣ, *четко* написанными съ одной стороны листовъ. На основаніи постановленія Отдѣленія Химіи 2-го марта 1906 года, статьи, написанныя неразборчиво, будутъ переписываться за счетъ авторовъ.

Рисунки доставляются на *отдѣльныхъ листахъ* въ исполнѣ готовомъ, для воспроизведенія видѣ, исполненные тушью или черными чернилами на бѣлой бумагѣ; въ рукописи же слѣдуетъ точно обозначать мѣста рисунковъ.

Фамиліи иностранныхъ авторовъ пишутся всегда по русски, а въ случаяхъ сомнительныхъ въ скобкахъ ставится оригинальная фамилія. Сноски и ссылки на журналы слѣдуетъ помѣщать не въ текстѣ рукописи, но на поляхъ или внизу страницы. Сокращенія для кубическихъ сантиметровъ, килограммовъ, граммовъ, миллиметровъ, литровъ, калорій, температуры, вольтовъ, амперовъ и т. под. употребляются такія: куб. сант. кил., гр., мм., лит., кал., темп., в., амп. и т. д.; также по русски пишутся изо, гемъ, цисъ, трансъ, орто, мета, пара (сокращенно *о.*, *м.*, *п.*), нормальный (норм. или *н.*; составъ растворовъ выражается такъ:  $\frac{1}{10}$  норм или  $\frac{1}{10}$  н.) и т. под. Формулы надо писать по возможности сжато; анализы въ такой формѣ:

0,1494 гр. вещества дали 0,0900 гр.  $H_2O$  и 0,5111 гр.  $CO_2$ .

	Получено	Требуется для $C_{12}H_{10}$
C	93,35	93,51
H	6,75	6,49

Температуры выражаются въ градусахъ Цельзія; при употребленіи градусовъ Реомюра за числомъ градусовъ ставится буква Р.

Градусы Боуэ обозначаются черезъ Б., напр. 40° Б.



Редакція Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества имѣетъ честь увѣдомить, что переверстанные и брошюрованные отдѣльные оттиски статей, помѣщаемыхъ въ химическомъ отдѣлѣ журнала, изготовляются *за счетъ авторовъ*. Желаніе о полученіи оттисковъ должно быть заявлено *на рукописи статьи*. 50 оттисковъ статьи объемомъ въ 1 печатный листъ стоятъ 5 р. 50 к.; въ  $\frac{3}{4}$  листа 4 р. 50 к.; въ  $\frac{1}{2}$  листа 3 р. 50 к.; въ  $\frac{1}{4}$  листа 2 р. 50 к.

Согласно постановленію Отдѣленія Химіи отъ 4 декабря 1897 г., отдѣльные оттиски высылаются гг. авторамъ съ наложеннымъ платежомъ.

Гг. члены Отдѣленія Химіи приглашаются сдѣлать членскій взносъ (12 р. городскіе и 10 р. иногородніе) за 1906 г. Денежныя письма просятъ адресовать на имя казначея Отдѣленія Химіи, **Евгенія Владиславовича Бирона**, въ химическую лабораторію Императорскаго С.-Петербургскаго Университета.

Согласно постановленію Отдѣленія Химіи отъ 2 декабря 1904 года членскій взносъ съ 1906 года увеличенъ до двѣнадцати (12) рублей для городскихъ членовъ и до десяти (10) рублей для иногороднихъ.

Съ 1907 г. Физическій Отдѣлъ Ж. Р. Ф.-Х.О. будетъ издаваться отдѣльно отъ Химическаго. Согласно постановленію Отдѣленія Физики отъ 14 Ноября 1906 года подписная цѣна на это изданіе 5 руб. въ годъ.

Второй отдѣлъ этого журнала, содержащій обзоры, рефераты библиографію по физикѣ и статьи, посвященныя лабораторной практикѣ, будетъ выходить также и отдѣльнымъ журналомъ: „Вопросы Физики“, 10 выпусками въ годъ, прибл. по 2 листа каждый. Подписная цѣна 2 р. въ годъ.

Подписка принимается казначеемъ Отдѣленія Физики **Аполлономъ Павловичемъ Афанасьевымъ**. СПБ. Университетъ, Физическій Институтъ.

Редакторъ **В. К. Лебединскій**

Въ лабораторіи органической химіи Варшавскаго Политехническаго Института продается полный экземпляръ химической части Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества, принадлежавшій профессору **Е. Е. Вагнеру**, тома I—XXXVII съ указателемъ къ томамъ I—XXX. Цѣна 250 рублей.

Открыта подписка на 1907 г.

## ЖУРНАЛЬ

# РУССКАГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАГО ОБЩЕСТВА

при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ.

Часть Химическая.

ГОДЪ ТРИДЦАТЬ ДЕВЯТЫЙ.

Годовое изданіе состоитъ изъ 9—12 выпусковъ.

Цѣна съ пересылкой и доставкой двѣнадцать рублей въ годъ.

Гг. иногороднихъ подписчиковъ на Химическую часть Журнала просить обращаться **исключительно** къ казначею отдѣленія химіи по адресу: С.-Петербургскій университетъ, химическая лабораторія.

Прежніе томы Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества продаются въ редакціи (С.-Петербургскій Университетъ химическая лабораторія): томы I—XXXVI по 8 руб. кромѣ XIII, XV, XVI и XXXVI, отдѣльно не продающихся; томы XXXVII XXXVIII по 12 рублей. Указатель къ томамъ I—XXX—3 руб.

Жалоба на неполученіе какой-либо книжки Химической Части Журнала препровождается казначею отдѣленія химіи съ приложеніемъ удостовѣренія мѣстной почтовой конторы въ томъ, что книжка Журнала дѣйствительно не была получена конторой. По распоряженію почтоваго вѣдомства, жалобы должны быть сообщаемы редакціи никакъ не позже полученія слѣдующей книжки Журнала, иначе редакція не будетъ имѣть возможности удовлетворить подписчика высылкою новаго экземпляра.

## ПЛАТА ЗА ОБЪЯВЛЕНІЯ въ Химической Части Журнала.

Впередѣ текста:

	Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.
1 стр.	75 р.	30 р.—к.	12 р.—к.
1/2 »	40 »	16 »—»	6 » 50 »
1/4 »	22 »	8 » 50 »	3 » 50 »

Позади текста:

	Въ 9 вып.	Въ 3 вып.	Въ 1 вып.
1 стр.	50 р.	20 р.	8 р.—к.
1/2 »	27 »	11 »	4 » 50 »
1/4 »	15 »	6 »	2 » 50 »

Вкладныя по 2 коп. за лотъ (доли лота считаются за цѣлый лотъ) съ экземпляра.

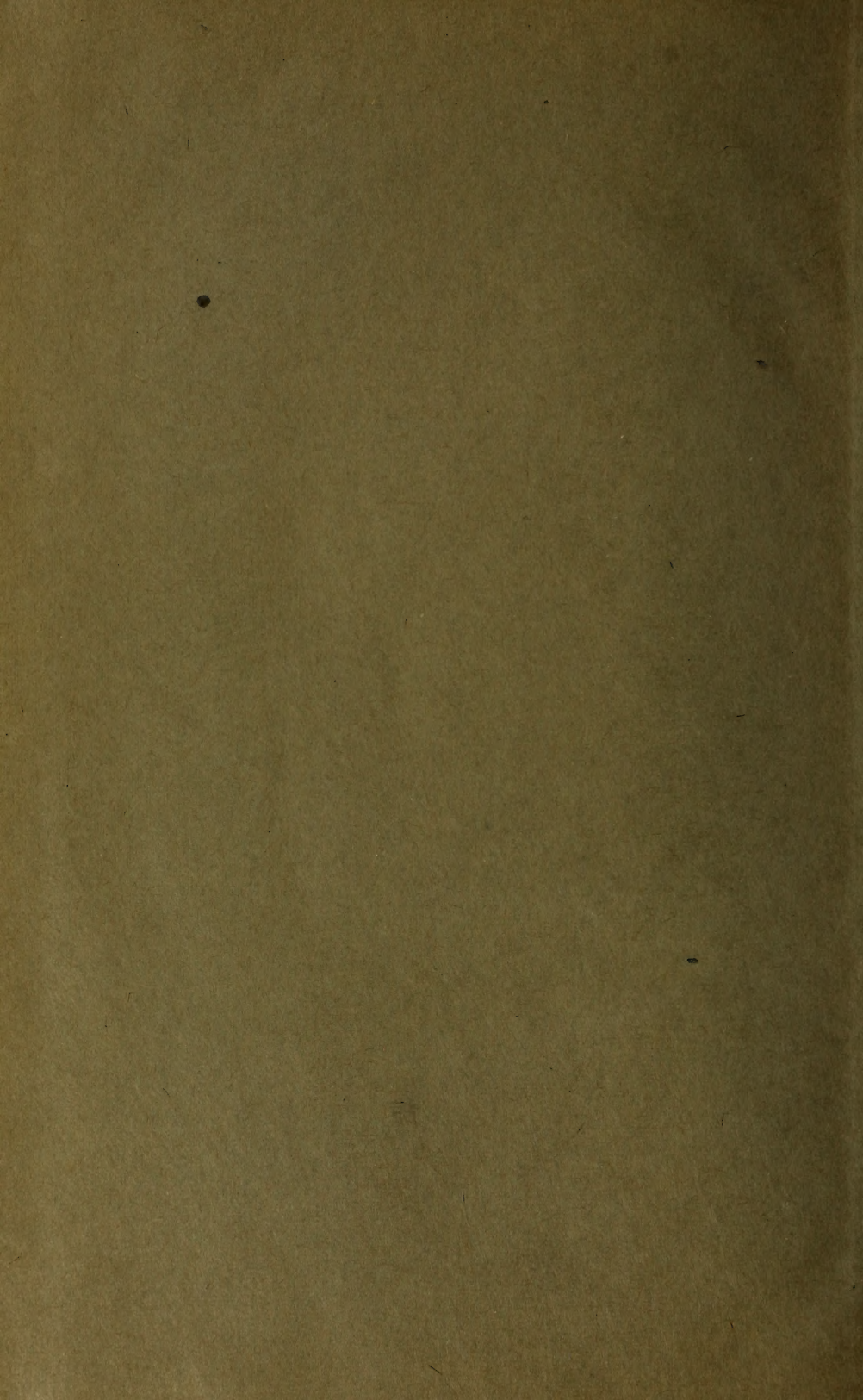
Ответственный редакторъ Ал. Фаворскій.







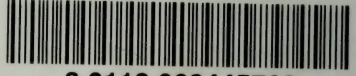








UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 063445768